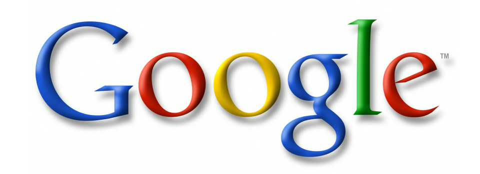
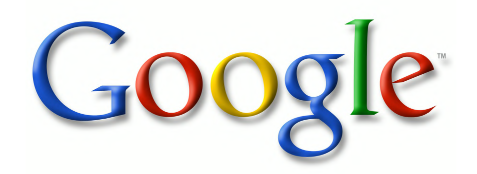
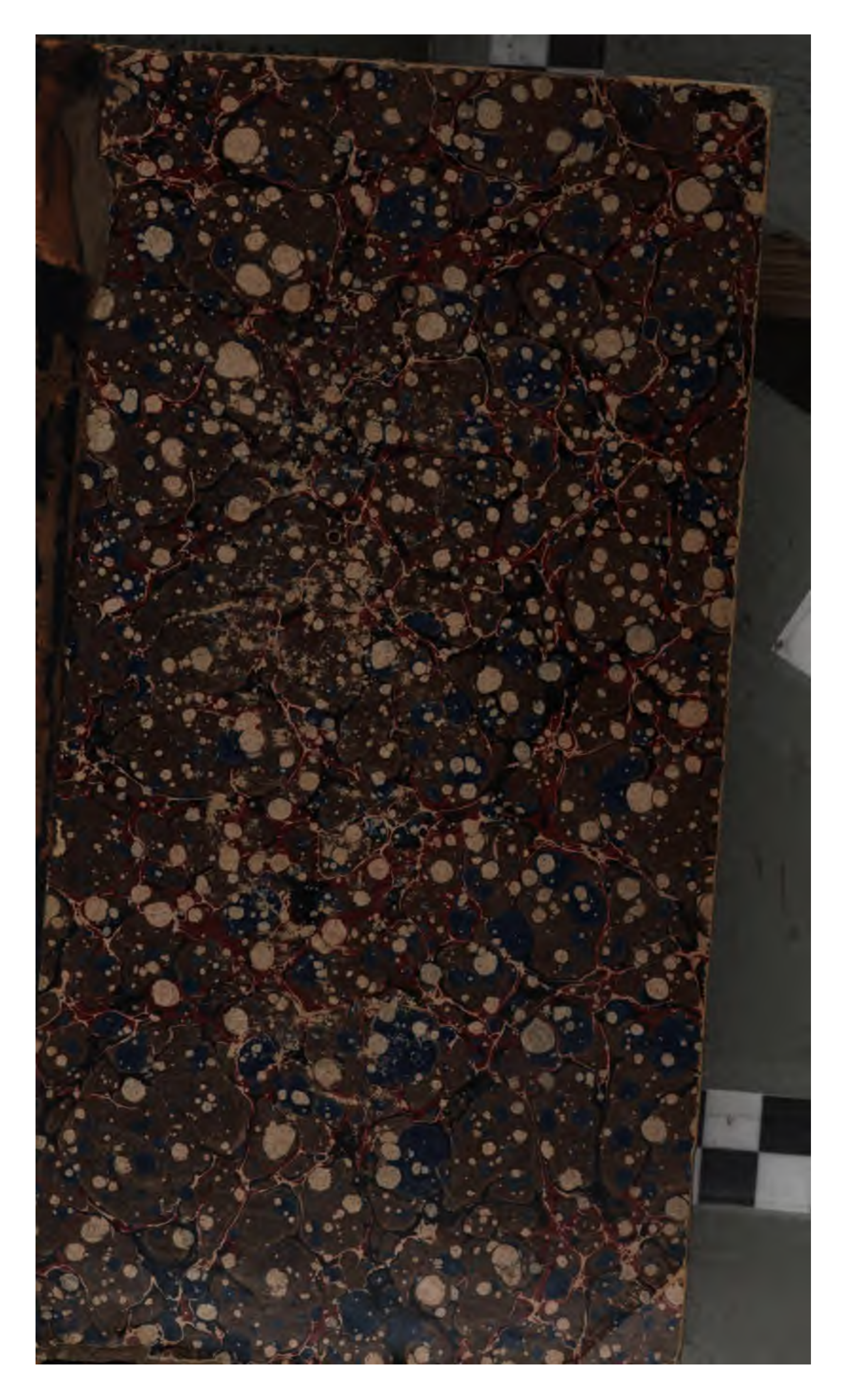


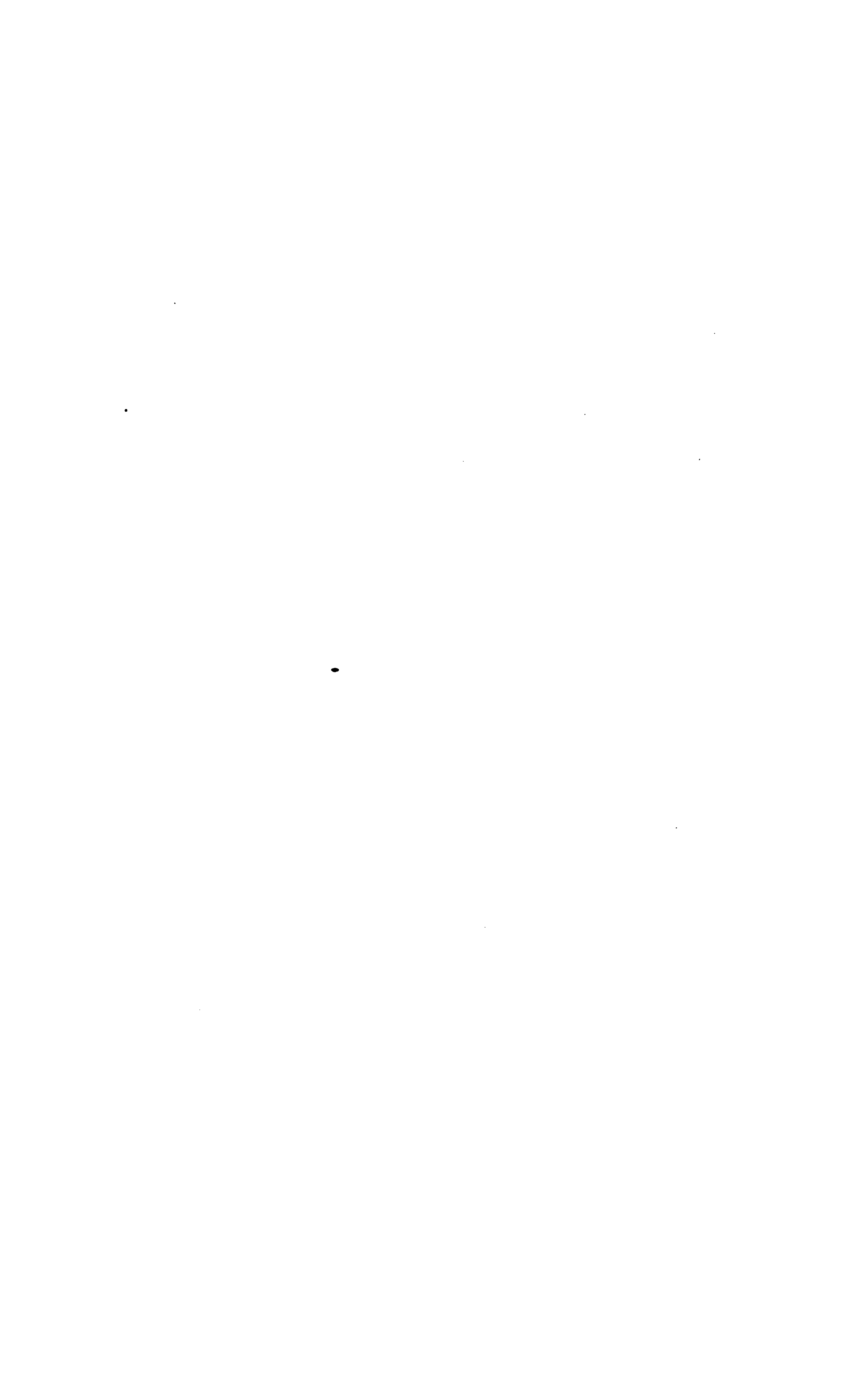












ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIRECTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DES VEREINS NASSAUISCHER LAND- UND FORSTWIRTHE,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

ACHTUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND ZWEI LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1899.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Schranz.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche. Von L. Grünhut.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden. Von H. Mühe.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von F. Hofmeister und K. Spiro.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von H. Bayerlein und W. Fresenius unter Mitwirkung von A. Czapski.

V. Atomgewichte der Elemente. Von H. Bayerlein und W. Fresenius unter Mitwirkung von A. Czapski.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.



Zur Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth in natürlichem und synthetischem Indigo.

Von

Dr. W. F. Koppeschaar.

Wie bekannt war Berzelius der erste, welcher eine eingehende Untersuchung von Indigo ausgeführt hat.

Von Farbstoffen hat er, neben dem Indig-Blau, eine rothe Substanz, durch Ausziehen mit Alkohol, und eine braune, durch Ausziehen mit verdünnter Lauge, gefunden.

Um das Indig-Blau zu bestimmen, reducirte Berzelius den Indigo mit Eisenvitriol und Aetznatron und liess, nach dem Absitzen, ein aliquotes Volumen der Flüssigkeit sich an der Luft oxydiren. Der entstandene Niederschlag wurde auf ein tarirtes Filter gebracht, ausgewaschen und gewogen.

Berzelius hat aber dabei ganz übersehen, dass der so gewonnene Niederschlag kein reines Indigotin war, sondern nur ein raffinirter Indigo, welcher noch Indig-Roth und Indig-Braun enthält.

Nach Berzelius sind von vielen Chemikern verschiedene Methoden zur Untersuchung des Indigos publicirt worden, die aber meistens nur zur Bestimmung des Indig-Blau's dienen.

Alle diese Methoden lassen sich in zwei Gruppen theilen: in directe und indirecte, von welchen die directen Methoden den Vorzug verdienen, da man bei denselben vollkommen sicher ist, dass keine anderen Farbstoffe im Spiele sind.

So weit mir bekannt, existiren zwei directe Methoden, die colorimetrische und die gewichtsanalytische, bei denen das Indigotin in krystallisirtem Zustande aus einer alkoholischen Lösung von Indig-Weiss zur Abscheidung gelangt. Letzteres wird durch Reduction mit Traubenzucker und Aetznatron gewonnen.

Wie bekannt war früher zur Bereitung reinen Indigotins aus Pflanzen-indigo folgende Methode die beste: Der sehr fein zerriebene Indigo wurde mit heissem wässrigem Alkohol übergossen und mit Traubenzucker und Aetznatronlauge reducirt, die klare Lösung wurde zum grössten Theile abgehebert und an der Luft ruhig stehen gelassen, wobei sich das Indigotin in gut entwickelten Krystallen abschied, während das Indig-Roth in Lösung blieb. Nach vollkommener Oxydation wurde das krystallisirte Indigotin auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Zur Erzielung absoluter Reinheit wurde das Product noch unter sehr geringem Druck sublimirt.

Aus dieser Darstellungsweise lässt sich eine directe Bestimmungs-methode ableiten, welche auf der Wägung des aus einem aliquoten Volumen der alkoholischen Lösung erhaltenen Indigotins beruht.

Für Handelsanalysen ist diese Methode zu kostspielig und zu zeit-raubend, auch ist man nicht sicher, ob alles Blau reducirt wurde und gleichmässig in Lösung gegangen ist. Letzteres Bedenken kann fallen, wenn man den Indigo als Disulfonsäure mit Schwefelsäure in Lösung gebracht hat, wozu es sich empfiehlt den Indigo sehr fein zu zerreiben und mit viel Schwefelsäure einige Stunden auf 60 ° C. zu erwärmen.

Wird eine so erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen filtrirt, so bekommt man scheinbar eine sehr reine Flüssigkeit, deren Gehalt sich aber colorimetrisch nicht gut bestimmen lässt, da sie, zum Beispiel in dem Colorimeter von Laurent, gegen die Vergleichs-flüssigkeit von reinem Indigotin schmutzig erscheint und den Punkt der gleichen Farbenintensität nicht festzustellen erlaubt.

Ueberblickt man die verschiedenen indirecten Bestimmungs-methoden, so wird man erkennen, dass dieselben keine vertrauenswürdigen Resultate liefern können.

Für Handelsanalysen ist die Titrationsmethode mit Chamäleonlösung vielfach im Gebrauch. Wie bekannt wird das Indig-Blau schneller oxydirt als die übrigen in Lösung gegangenen Substanzen, mit anderen Worten, es wird zuerst oxydirt; man besitzt aber keine Gewissheit, ob nicht auch ein geringer Theil der Verunreinigungen einen Verbrauch an Chamäleon veranlasst haben; weiter ist der Endpunkt der Titration sehr schwer zu erkennen, und wenn der Gehalt des Indigos an Indig-Roth einigermaassen gross wird, ist die Methode ganz un-brauchbar.

Auch bei Bestimmung der Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation eines aliquoten Volumens einer Indig-Weiss-Lösung erforderlich ist, welch' letztere man durch Reduction mit Hydrosulfit, Eisenvitriol, Traubenzucker, Zink, Aluminium etc. erhalten hat, bleibt man im Zweifel darüber, ob alles Indig-Blau in Lösung gelangt ist, und ob nicht auch andere Substanzen Sauerstoff zur Oxydation verbrauchten.

Aus Allem, was ich bisher besprochen habe, geht hervor, dass die colorimetrische Methode die sicherste ist, aber nur dann, wenn keine anderen Farbstoffe zugegen sind.

Dadurch, dass der Indigo in den letzten zwei Jahren ein ganz verändertes Product geworden ist, haben alle früheren Methoden ihre Brauchbarkeit verloren.

Früher wurde der Indigo fast ausschliesslich aus der Guatemala-Pflanze bereitet und enthielt nur sehr wenig Indig-Roth. In Folge der hohen Productionskosten und der niedrigen Preise des Indigos kann die empirische Methode der Indigobereitung aus dieser Pflanze auf Java und in britisch Indien nicht mehr beibehalten werden.

Es ist das Verdienst des Herrn van Lookeren Campagne, Professor der Landbauschule zu Wageningen, während eines vier und einhalbjährigen Aufenthaltes auf Java eine Methode der Indigobereitung gefunden zu haben, die es ermöglicht, mit dem synthetischen Indigo der badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein zu concurriren.

Nach dem Verfahren dieses Chemikers wird durch die warme und die kalte Bereitung aus der Natal-Pflanze eine gegen früher zwei- bis dreimal höhere Ausbeute erzielt, aber dadurch auch der ganze Charakter des Indigos verändert; der Gehalt an Indig-Roth ist ein viel höherer geworden und steigt zuweilen bis über 10%.

In der Färberei schadet das Indig-Roth weder in der warmen noch in der kalten Küpe, und da es in beiden Küpen reducirt in Lösung kommt und an der Luft wieder zu Roth oxydirt wird, so wird die blaue Farbe, sowohl auf Wolle wie auf Baumwolle, nur schöner und nicht zum Nachtheil verändert.

In englisch Indien ist das Verfahren »Coventry« in Gebrauch gekommen. Der nach diesem Verfahren bereitete Indigo enthält ebenfalls viel Indig-Roth aber weniger Indig-Blau als die guten Javasorten. — In letzter Zeit hat die badische Anilin- und Soda-Fabrik auch synthetisches Indig-Roth in den Handel gebracht, welches aber nicht

identisch mit dem natürlichen Indig-Roth ist, und ungefähr 25 % Indigotin enthält.[1]) — Das Carmin des synthetischen Roth's ist leicht löslich in starker Kochsalzlösung, während das Carmin von natürlichem Indigo darin so gut wie unlöslich ist.

Früher genügte es im Indigo den Gehalt an Indig-Blau zu bestimmen, jetzt ist es nöthig auch die Bestimmung des Indig-Roth's auszuführen.

I. Colorimetrische Bestimmung von Indig-Blau in Indigosorten, welche wenig Indig-Roth enthalten.

Diese meine früher brauchbare Methode zur Bestimmung des Indigotins im Indigo, welcher aus der Guatemala-Pflanze bereitet war, muss jetzt wohl verlassen werden, ich möchte sie aber hier beschreiben, damit man den Unterschied zwischen ihr und der neuen Methode besser erkennen kann, welch' letztere bei Gegenwart von viel Indig-Roth zur Anwendung gelangt.

Nach meiner alten Methode werden 0,5 *g* des fein zerriebenen und ganz durchgesiebten Indigomusters in einem kleinen Kolben mit 25 *cc* reiner Schwefelsäure 6 Stunden bei höchstens 60 ° C. digerirt. Es empfiehlt sich, in den Kolben einige Granaten zu geben und ihn von Zeit zu Zeit umzuschütteln. Ueberschreitet man beim Lösen in Schwefelsäure die Temperatur von 60 ° C., so gelangen in Folge von Zersetzung mehr schmutzig gefärbte Verunreinigungen in die Lösung. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung in einen 250 *cc* fassenden Messkolben, spült mit Wasser alles Blau in denselben und füllt nach vollständigem Erkalten zur Marke auf. Um die Flüssigkeit gut mischen zu können, bringt man sie in einen grösseren Kolben oder in ein Becherglas, mischt hier gründlich und filtrirt. Das zuerst Durchgehende wird verworfen und erst das später erhaltene Filtrat für die Untersuchung verwandt.

Die Anwendung der relativ grossen Menge Schwefelsäure beim Auflösen des Indigos ist nothwendig, weil viele Verunreinigungen in viel Schwefelsäure enthaltendem Wasser unlöslicher sind als in Wasser, welches wenig Schwefelsäure enthält.

Von dem Filtrate werden 25 *cc* in einem Becherglase mit 75 *cc* einer gesättigten Chlornatriumlösung vermischt. Der präcipitirte Indigo-

[1]) Vielleicht ein mechanisches Gemisch.

Carmin, das disulfonsaure Natriumsalz, welches so gut wie unlöslich in starker Chlornatriumlösung ist, wird auf ein Filter gebracht. Das Becherglas wird mit der durchgelaufenen, schwach gefärbten Flüssigkeit gut nachgespült, die Spülwasser werden ebenfalls durch das Filter gegossen, und das Filter wird zuletzt mit gesättigter Chlornatriumlösung ausgewaschen. Der Verlust an Indigo-Blau ist dabei gleich Null.

Der auf dem Filter befindliche Indigo-Carmin wird hierauf durch Aufspritzen von kochend heissem Wasser in einen 500 *cc* fassenden Messkolben gelöst, und das Filter so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis es keine blaue Färbung mehr zeigt. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und die prächtig blaue Flüssigkeit gut durchgeschüttelt. In dieser Lösung wird das Indig-Blau mit dem Colorimeter von Laurent bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine reine Indigotinlösung, welche 0,1 *g* Indigotin im Liter enthält.

Da nach dem oben beschriebenen Gange alle schmutzig gefärbten Verunreinigungen entfernt wurden und die Carminlösung an Farbe eben so rein ist wie die Vergleichslösung des Indigotins, kann die Bestimmung mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden.

II. Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth in natürlichem und synthetischem Indigo.

Die Bestimmung dieser beiden Körper beruht auf der Löslichkeit von Indig-Roth und Indig-Braun in Eisessig, worin das Indig-Blau unlöslich ist. Wird die vom ungelöst gebliebenen Indig-Blau abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt oder theilweise neutralisirt, so scheiden sich Indig-Roth und Indig-Braun wieder aus.

Zur Ausführung der Untersuchung werden 0,5 *g* der gut gemischten und fein gepulverten Probe in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 8—9 *cm* Durchmesser mit 100 *cc* Eisessig übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbad bei 100° erhitzt. Der Kolben wird dabei mit einem Kork lose verschlossen gehalten und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Man legt hierauf den Kolben in die Höhlung eines Holzklotzes und zwar so schief, dass die Flüssigkeit bis in den Hals des Kolbens ragt und lässt in dieser Lage erkalten. Wenn sich alles Ungelöste klar abgesetzt hat, was nach Verlauf einer Stunde der Fall ist, wird filtrirt. Als geeignetes Filtrirmaterial hat sich bei meinen Untersuchungen ausgeglühter, wolliger Asbest bewährt.

Zur Filtration verwendet man einen Trichter von 8 *cm* Durchmesser, bringt an das untere Ende des Trichterstieles einen Stopfen von Glaswolle, füllt den Stiel hierauf bis circa 1 *cm* unter den conischen Theil des Trichters mit abgesiebten, sandkorngrossen Bimssteinstückchen und bedeckt diese mit einer Lage des Filtrirmaterials, welche man mit einem Glasstabe sanft andrückt.[1])

Beim Filtriren muss man sehr vorsichtig verfahren, damit kein ungelöst gebliebener Indigo in den Trichter gelangt. Man giesst anfangs nicht mehr als die Hälfte der Flüssigkeit aus dem Kolben in den Trichter ab, bedeckt diesen mit einem Uhrglas und lässt die Flüssigkeit vollständig abtropfen, hierauf giesst man den übrigen Theil vorsichtig auf den Trichter, bis eben ein wenig Indigo mitfliesst.

Enthält die zu untersuchende Indigoprobe wenig Indig-Roth, was sich schon an der Intensität der Farbe erkennen lässt, so kann die in dem Kolben zurückbleibende Flüssigkeit, die ungefähr 6 *cc* beträgt, vernachlässigt werden, da die in derselben enthaltene geringe Menge Indig-Roth keinen störenden Einfluss auf die colorimetrische Bestimmung des Indig-Blau's ausübt. Im anderen Falle bringt man noch etwas Eisessig in den Kolben, lässt wieder absitzen und giesst die Flüssigkeit so gut wie möglich in den Trichter ab. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Indig-Roth's.

Die in den Trichterstiel gegebenen Bimssteinstückchen haben den Zweck, etwa in den Trichter gelangtes Indig-Blau erkennen zu lassen.

Wenn alle Flüssigkeit aus dem Trichter abgelaufen ist, entfernt man die Glaswolle und den Bimsstein, setzt den Trichter umgekehrt auf den Kolben, stösst den Asbest mit Hülfe eines Glasstabes rasch in den Kolben und spült schliesslich den Trichter mit 50 *cc* reiner Schwefelsäure in den Kolben ab.

Nach zweistündigem Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70 ^{0} C. unter öfterem Umschütteln ist alles Indig-Blau vollkommen sulfonirt, die im Kolben zurückgebliebene geringe Menge Eisessig beeinträchtigt die Sulfonirung nicht.

Die schwefelsaure Lösung bringt man in einen 250 *cc* fassenden Messkolben, spült gut aus, lässt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtrirt die Lösung ab.

[1]) Die bekannte Firma Schleicher & Schüll in Düren beschäftigt sich mit der Herstellung von Filtern aus Asbestpapier, welche in Folge der grösseren filtrirenden Oberfläche ein besseres Filtrirmaterial darstellen werden.

25 *cc* des Filtrates werden auf 500 *cc* verdünnt und in dieser Flüssigkeit wird das Indig-Blau colorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine reine Indigotinlösung, welche 0,1 *g* Indigotin im Liter enthält.

Zur Bereitung dieser Lösung ist es nicht mehr nöthig, krystallisirtes Indigotin anzuwenden. Viel bequemer ist es, den reinen Indigo der badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit Eisessig bei 100° C. zu behandeln, die Masse nach dem Erkalten auf ein gehärtetes Filter zu bringen, mit Eisessig auszuwaschen, zu trocknen und dieses Product für die Normallösung zu verwenden.

Zur colorimetrischen Bestimmung bediene ich mich nicht des Laurent'schen Apparates, sondern des in Figur 1 auf Seite 8 abgebildeten von mir construirten Colorimeters, welches dem von Salleron angegebenen [1]) nachgebildet ist.

Den wesentlichen oberen Theil des Laurent'schen Apparates L habe ich, wie aus der Figur ersichtlich ist, horizontal an der Rückseite eines auf der anderen Seite offenen hölzernen Kastens angebracht, welcher innen mit weissem Papier beklebt ist. Bei A befindet sich ein aus gleich starken Glasplatten hergestelltes Gefäss mit parallelen Wänden, welches durch eine Glasplatte in zwei gleich grosse Abtheilungen a und b getheilt ist. In die Abtheilung b bringt man 25 *cc* der Normal-Indigolösung und in die Abtheilung a die Lösung der zu untersuchenden Probe. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht beträgt 15 *mm*. Zur Ausführung der Untersuchung sind gute Augen und gutes weisses Licht unentbehrlich.

In der Regel wird die zu untersuchende Probelösung in a heller als die Normallösung in b sein. Man lässt nun aus der graduirten Bürette B so lange Wasser zu der dunkleren Lösung fliessen, bis beide Flüssigkeiten gleiche Färbung zeigen. Nach jedem Wasserzusatz aus der Bürette wird die Mischung des Wassers mit der Indigolösung durch Einblasen von Luft mittelst der Vorrichtung C bewirkt. Um die Bürette B nach rechts oder links drehen zu können, ohne den Bürettenhalter f losschrauben zu müssen, habe ich unter denselben an dem senkrechten Stab einen kupfernen Ring d mit Schraube angebracht. Derselbe ist an dem Stab verschiebbar und gestattet den Bürettenhalter in beliebiger Höhe festzuhalten.

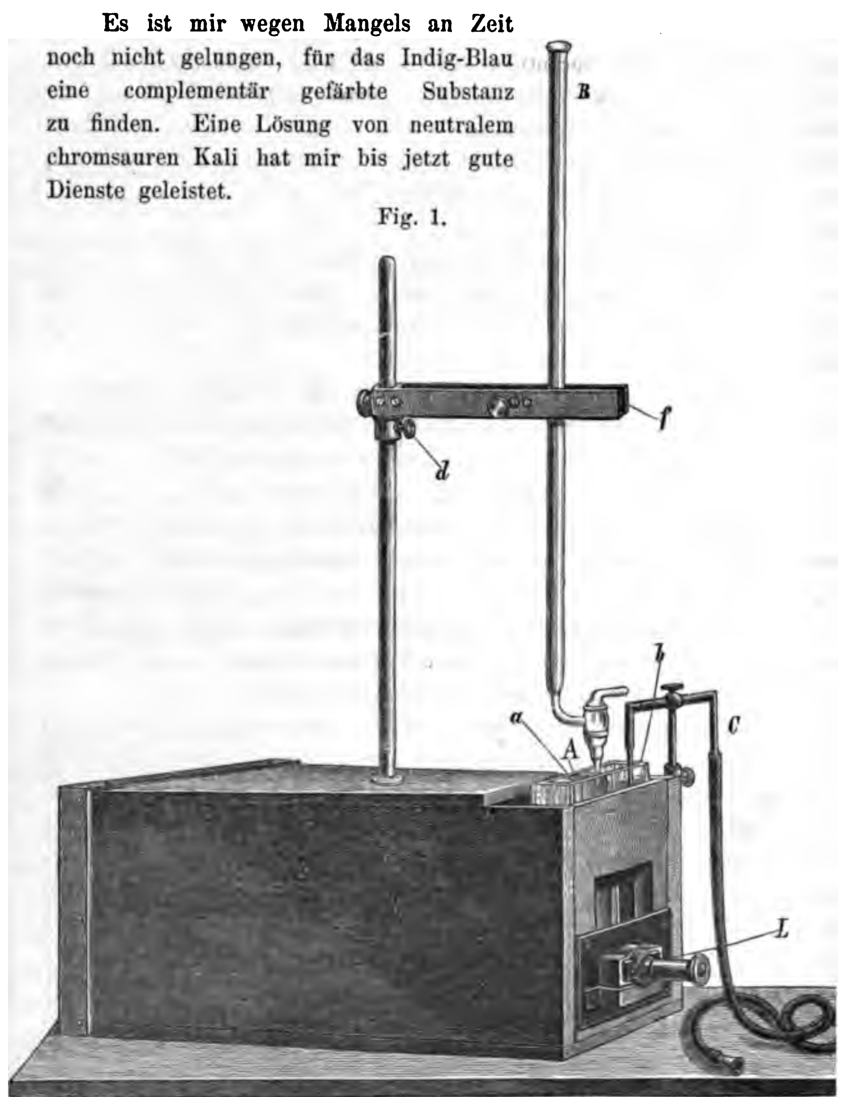
Die Construction des Colorimeters erlaubt die Einschaltung eines zweiten Glasgefässes hinter A, welches man mit einer dem Blau oder

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **11**, 302 (1872).

Roth complementär gefärbten Flüssigkeit füllt, wodurch der gleich Zweck erreicht wird wie mit der »Teinte sensible« des Sacharometer von Soleil.

Es ist mir wegen Mangels an Zeit noch nicht gelungen, für das Indig-Blau eine complementär gefärbte Substanz zu finden. Eine Lösung von neutralem chromsauren Kali hat mir bis jetzt gute Dienste geleistet.

Fig. 1.



Zur Bestimmung des Indig-Roth's werden von der in oben beschriebener Weise erhaltenen unreinen essigsauren Lösung 5, 10 ode

25 *cc* in einem Becherglase theilweise mit Aetznatronlauge neutralisirt. Für je 5 *cc* der Eisessiglösung sind 12 *cc* einer 20 procentigen Lauge erforderlich. Man lässt eine Viertelstunde stehen, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn, um das Indig-Braun zu entfernen, mit 5 procentiger Natronlauge aus. Um dem Filter seine ursprüngliche Festigkeit wieder zu geben, wird es zuletzt noch mit 2 procentiger Essigsäure gewaschen.

Nach dem Trocknen bringt man das Filter sammt Niederschlag in einen Messkolben von 50 *cc* Inhalt, fügt Eisessig hinzu und befördert durch kräftiges Schütteln die Lösung des Indig-Roth's. Die Lösung des reinen Indig-Roth's in Eisessig besitzt eine prachtvolle Farbe.

Die colorimetrische Bestimmung des Indig-Roth's wird in gleicher Weise wie die des Indig-Blau's ausgeführt. Als Normal-Lösung verwendet man eine Lösung von reinem Indig-Roth in Eisessig, welche im Liter 50 *mg* Indig-Roth enthält; an Stelle des Wassers dient zum Verdünnen natürlich Eisessig

Zur Bereitung von reinem natürlichem Indig-Roth erhitzt man sehr fein geriebenen Java-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren von »van Lookeren Campagne, warme Bereitung«, oder Bengal-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren »Coventry«, auf dem Wasserbade mit Eisessig oder mit Eisessiglösungen des Indig-Roth's von früheren Analysen. Nach dem Abkühlen filtrirt man in ein grosses Becherglas und verdünnt mit viel Wasser.

Wenn der Indig-Braun enthaltende Niederschlag sich abgesetzt hat, wird decantirt, hierauf der Niederschlag auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit Natronlauge gut ausgewaschen.

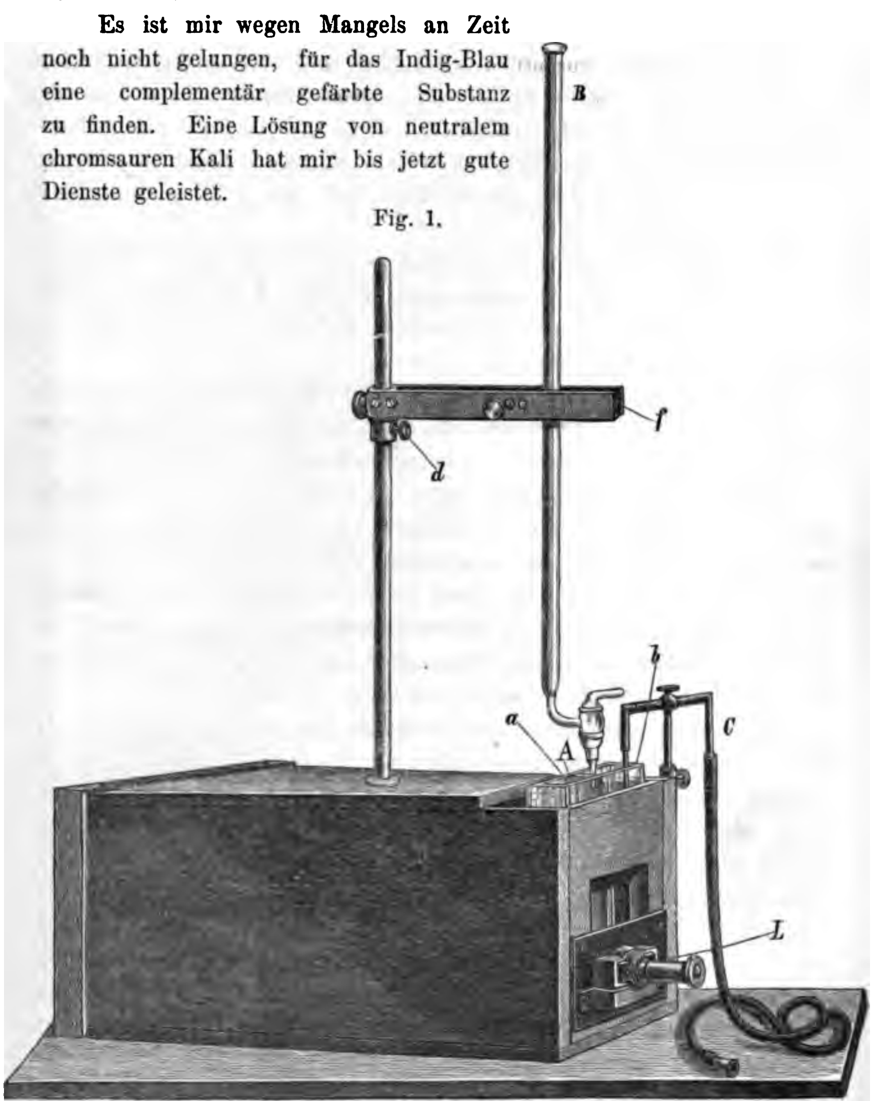
Durch Sublimation unter niedrigem Druck lässt sich das Indig-Roth leicht reinigen.

Enthält die zu untersuchende Indigoprobe mehr als 10 % Indig-Roth, was man bei dem Vergleich mit der Normallösung im Colorimeter leicht erkennen kann, so muss die Lösung der Probe mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt der Probe an Indig-Roth sehr gering, so nimmt man 10 oder 25 *cc* der unreinen Lösung in Arbeit, oder man verdünnt die Vergleichslösung mit dem gleichen Volumen Eisessig. Diese Aenderungen der Concentrationen sind natürlich bei der Berechnung der Resultate zu berücksichtigen.

Roth complementär gefärbten Flüssigkeit füllt, wodurch der gleiche Zweck erreicht wird wie mit der »Teinte sensible« des Sacharometers von Soleil.

Es ist mir wegen Mangels an Zeit noch nicht gelungen, für das Indig-Blau eine complementär gefärbte Substanz zu finden. Eine Lösung von neutralem chromsauren Kali hat mir bis jetzt gute Dienste geleistet.

Fig. 1.



Zur Bestimmung des Indig-Roth's werden von der in oben beschriebener Weise erhaltenen unreinen essigsauren Lösung 5, 10 oder

25 *cc* in einem Becherglase theilweise mit Aetznatronlauge neutralisirt. Für je 5 *cc* der Eisessiglösung sind 12 *cc* einer 20 procentigen Lauge erforderlich. Man lässt eine Viertelstunde stehen, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn, um das Indig-Braun zu entfernen, mit 5 procentiger Natronlauge aus. Um dem Filter seine ursprüngliche Festigkeit wieder zu geben, wird es zuletzt noch mit 2 procentiger Essigsäure gewaschen.

Nach dem Trocknen bringt man das Filter sammt Niederschlag in einen Messkolben von 50 *cc* Inhalt, fügt Eisessig hinzu und befördert durch kräftiges Schütteln die Lösung des Indig-Roth's. Die Lösung des reinen Indig-Roth's in Eisessig besitzt eine prachtvolle Farbe.

Die colorimetrische Bestimmung des Indig-Roth's wird in gleicher Weise wie die des Indig-Blau's ausgeführt. Als Normal-Lösung verwendet man eine Lösung von reinem Indig-Roth in Eisessig, welche im Liter 50 *mg* Indig-Roth enthält; an Stelle des Wassers dient zum Verdünnen natürlich Eisessig

Zur Bereitung von reinem natürlichem Indig-Roth erhitzt man sehr fein geriebenen Java-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren von »van Lookeren Campagne, warme Bereitung«, oder Bengal-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren »Coventry«, auf dem Wasserbade mit Eisessig oder mit Eisessiglösungen des Indig-Roth's von früheren Analysen. Nach dem Abkühlen filtrirt man in ein grosses Becherglas und verdünnt mit viel Wasser.

Wenn der Indig-Braun enthaltende Niederschlag sich abgesetzt hat, wird decantirt, hierauf der Niederschlag auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit Natronlauge gut ausgewaschen.

Durch Sublimation unter niedrigem Druck lässt sich das Indig-Roth leicht reinigen.

Enthält die zu untersuchende Indigoprobe mehr als 10 % Indig-Roth, was man bei dem Vergleich mit der Normallösung im Colorimeter leicht erkennen kann, so muss die Lösung der Probe mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt der Probe an Indig-Roth sehr gering, so nimmt man 10 oder 25 *cc* der unreinen Lösung in Arbeit, oder man verdünnt die Vergleichslösung mit dem gleichen Volumen Eisessig. Diese Aenderungen der Concentrationen sind natürlich bei der Berechnung der Resultate zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung des Indig-Roth's in »reinem Indigo« oder in synthetischem Indig-Roth verwendet man ebenfalls eine 50 *mg* reines Indig-Roth im Liter enthaltende Normallösung.

Das reine synthetische Indig-Roth wird auf die gleiche Weise aus käuflichem synthetischem Roth dargestellt, wie oben angegeben; die Reinigung mit Natronlauge ist hierbei überflüssig.

Zur Bestimmung des Indig-Roth's in dem käuflichen, Indig-Blau enthaltenden synthetischen Roth der badischen Anilin- und Soda-Fabrik werden nur 0,1 *g* in Arbeit genommen, da sich bei Anwendung von mehr Substanz beim Abkühlen viel Indig-Roth wieder abscheiden würde.

Die Genauigkeit meiner Methode ist sehr abhängig von der Schärfe der Augen. Die von mir bei meinen Untersuchungen beobachteten Differenzen bewegen sich für die Bestimmung von Indig-Blau zwischen 0,2 und 0,8 %; für die Bestimmung von Indig-Roth sind sie viel geringer.

Versuche über die gewichtsanalytische Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth im synthetischen Indigo konnte ich wegen Mangel an Zeit nicht ausführen. Für beide Producte ist eine gewichtsanalytische Bestimmung leicht möglich und vielleicht bequemer als die colorimetrische. Das Gleiche gilt für die Bestimmung von Indig-Roth im natürlichen Indigo, während zur Bestimmung von Indig-Blau nur die colorimetrische Untersuchung von Werth ist, da hier nur die Farbe entscheidet.

Haag, Juli 1898.

Ueber die Ursachen der Ranzigkeit der Butter.

Von

Dr. Carl Amthor.

Es ist bis jetzt nicht gelungen einwandfrei die Ursachen festzustellen, welche die Ranzigkeit der Butter bedingen, das heisst einen zahlenmässigen Ausdruck zu finden, welcher es erlaubt eine Butter, abgesehen von der organoleptischen Prüfung, als ranzig, beziehungsweise verdorben zu bezeichnen.

Köttstorfer[1]) wollte durch Bestimmung der freien Säuren einen zahlenmässigen Ausdruck für die Ranzigkeit gewinnen. Er nahm ohne

---

[1]) Diese Zeitschrift **18**, 199, 431 (1879).

Weiteres an, dass der Grad des Ranzigseins proportional sei der Menge der frei gewordenen Fettsäuren.

W. Hagemann[1]) fand, dass beim Ranzigwerden eine Buttersäuregährung nicht vorliegt, dass aber, da der ranzige Geruch und Geschmack der Butter auf die vorhandenen freien flüchtigen Fettsäuren, besonders die Buttersäure zurückzuführen sei, die durch Gährung des Milchzuckers entstandene Milchsäure eine Spaltung der Glyceride der Buttersäure bewirke.

Virchow[2]) konnte in der Beziehung zwischen Menge an freier Fettsäure und Ranzigkeit keine Gesetzmässigkeit herausfinden.

Nach O. Schweissinger[3]) ist die stärkere Ranzigkeit einer Butter nicht entsprechend dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, der oft mit steigendem Gehalt an freien Fettsäuren abnimmt.

Duclaux[4]) stellt die Wirkung der Bakterien beim Ranzigwerden in Abrede und lässt sie nur gelten bei schneller Zersetzung einer stark mit Caseïn und Milchzucker verunreinigten Butter. Er fasst vielmehr den Vorgang so auf, dass das Fett unter dem Einfluss des Sauerstoffes und des Lichts in Glycerin und freie Fettsäure gespalten wird, welche Körper dann zu Oxyölsäure, Ameisensäure und schliesslich Kohlensäure oxydirt werden. Wasser begünstigt die Spaltung. Die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren setzen der Spaltung weniger Widerstand entgegen als die Glyceride der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Nach Duclaux enthält normale Butter 0,005 bis 0,01 *g* freie Säure im Kilo. 0,02 bis 0,03 *g* pro Kilo sollen schon den Geschmack nachtheilig beeinflussen. Er bestimmte auch die Menge der innerhalb eines bestimmten Zeitraumes abgeschiedenen Buttersäure.

Stockmeier[5]) schloss sich theilweise der Ansicht Köttstorfer's an, während Halenke Bedenken äusserte. Stockmeier fand, dass die Stärke der Ranzigkeit eines Fettes zwar nicht absolut durch die Höhe der Säurezahl festgestellt werden könne, dass jedoch Butterfette mit der Säurezahl 8 (Cubikcentimeter Normal-Alkali für

---

[1]) W. Hagemann. Ein Beitrag zur Frage der Butterconservirung. 1882.

[2]) Repert. der anal. Chemie 1886, S. 494.

[3]) Pharm. Centralhalle **28**, 294 (1887).

[4]) E. Duclaux, III. Memoire sur le lait. Etude du beurre. Nancy 1896. Le lait, etudes chimiques et microbiologiques. Paris 1887.

[5]) Ber. über die 8. Vers. bayer. Vertr. der angew. Chemie 1889, S. 85.

100 *g* Fett) unter allen Umständen bereits ekelerregenden ranzigen Geschmack besitzen.

Berthelot[1]) glaubt, dass das Ranzigwerden ein Verseifungsprocess sei unter gleichzeitiger Mithülfe der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs.

Nach M. Gröger[2]) werden die Fette beim Ranzigwerden wahrscheinlich durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt, diese Zersetzungsproducte aber gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydirt. Die Fettsäuren zerfallen dabei in kohlenstoffärmere, sauerstoffreichere Säuren, die zum Theil der Fettsäurereihe, zum Theil aber der Oxalsäurereihe angehören, aus welcher namentlich Azelaïnsäure, die auch bei der künstlichen Oxydation der Fettsäuren mit Salpetersäure stets auftrete, hervorzuheben sei. Die Oxydation müsste sich auch auf das Glycerin erstrecken, da letzteres im freien Zustande nicht nachzuweisen sei.

Ed. Ritsert[3]) bestätigt die Ergebnisse von Duclaux und meint, dass das Ranzigwerden von Schweinefett und Butter nicht durch Bakterien verursacht werde, sondern es sei dies ein directer Oxydationsvorgang durch den Luftsauerstoff. Proportional der Lichteinwirkung verlaufe der Process schneller. Zur Verhütung des Ranzigwerdens der Fette sei unbedingt Luftabschluss nöthig, wobei das Ranzigwerden unterbleibe, einerlei ob die Fette dem Licht ausgesetzt seien oder nicht. Er beobachtete übrigens bei Fetten (auch bei Butter) nach 30 bis 60 Tagen stark ranzigen Geruch und Geschmack, während die Säuregrade nur 3,6 — 3,8 — 5 — 7 — 3,2 betrugen.

Auch J. Arata[4]) stellt den Einfluss der Mikroorganismen in Abrede.

Schweissinger[5]), B. Fischer[6]) und C. Besana[7]) wiesen darauf hin, dass die durch Geruch und Geschmack erkennbare Ranzigkeit

---

1) Journ. de Pharm. et de Chimie (3 Sér.) **27**, 96.

2) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1889, S. 62.

3) Naturwissensch. Wochenschrift **5** (1890) u. Separatabdr. Berlin 1890 bei Ferd. Dümmler.

4) Annali dell Istituto d'Igiene sperim. della Universita di Roma 1891 Vol. II, Fasc. II, p. 5.

5) Zeitschr. für angew. Chemie 1890, S. 696.

6) Jahresber. der chem. Unters.-Anst. der Stadt Breslau 1890—1891.

7) Chemiker-Ztg. 1891, S. 410.

nicht immer der Menge der im Butterfett enthaltenen Fettsäuren proportional ist.

Bondzynski und Rufi[1]) beobachteten eine Entstehung und Zunahme der nichtflüchtigen Fettsäuren, während die flüchtigen Fettsäuren erst in ziemlich vorgeschrittenem Zustand der Zersetzung auftreten.

F. Lafar[2]) und Olaf Sigismund[3]) erkannten den Mikroorganismen, insbesondere den Bakterien, einen wesentlichen Antheil am Ranzigwerden der Butter zu.

Valerian v. Klecki[4]) gibt an. dass bei der Butter die Acidität in erster Linie die Folge der Thätigkeit von Bakterien und weniger der Einwirkung von Luft und Licht zuzuschreiben ist, während die Ranzigkeit als das Gesammtproduct aller Factoren angesehen werden kann. Das wesentliche Resultat seiner Untersuchungen ist, dass unter gewöhnlichen Umständen die Säuerung der Butter auf die Thätigkeit von Bakterien, nicht auf Oxydation zurückzuführen ist. Er fand ganz besonders, dass eine im Sonnenlicht oder warm aufbewahrte Butter ranzig sein kann ohne sauer zu sein. Es braucht also der mit dem Ranzigwerden verbundene Oxydationsvorgang keineswegs im Zusammenhang zu stehen mit der durch die Thätigkeit der Bakterien vermehrten Acidität. v. Klecki stellte 5 anaërobe Bakterienarten fest, denen bei der Säuerung die Hauptrolle zukommt, da sie den in der Butter vorhandenen Milchzucker zersetzen.

Sendtner[5]) bestätigt die Beobachtungen von B. Fischer, Schweissinger, Besana, wonach die Ranzigkeit nicht immer der Menge der freien Fettsäuren proportional ist. Auch neuerdings wurde dies durch H. Kämmerer[6]) bestätigt.

v. Raumer[7]) glaubt, dass die Bestimmung der freien Säuren immerhin einen Anhaltspunkt gebe, und Butter mit über 8 Säuregraden in der Regel verdorben sei, während solche mit unter 8 Säuregraden

---

1) Diese Zeitschrift **29**, 5 (1890).
2) Bakt. Studien über Butter, Archiv für Hygiene 1891, S. 1.
3) Unters. über die Rancidität der Butter. Inaug.-Diss. Halle 1893.
4) Dissertation, Leipzig 1894 und diese Zeitschr. **34**, 633 (1895).
5) Forschungs-Berichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 290.
6) Ber. über die Thät. der städt. Unters.-Anst. Nürnberg 1897.
7) Forschungs-Berichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 290.

nicht immer gut sein müsse. Nach ihm gibt die Bestimmung der flüchtigen Säuren keine sichere Handhabe zur Beurtheilung ranziger Fette.

Ed. Spaeth[1]) fasst das Ranzigwerden als einen Oxydationsvorgang auf, verursacht vor Allem durch die Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffs. Hierbei werden hauptsächlich die ungesättigten Fettsäuren (Oelsäure) unter vorwiegender Bildung von Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt angegriffen. Ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren. Die flüchtigen Säuren erfahren mit dem Fortschreiten der Oxydation und der Bildung freier Säuren eine sehr starke Vermehrung.

J. A. Mjoën[2]) constatirte, dass beim Ranzigwerden des ausgeschmolzenen Butterfettes Säurezahl, Verseifungszahl und Reichert'sche Zahl steigen, die beiden ersteren sehr viel, letztere weniger. Er nimmt an, dass, da mit der bedeutenden Säurezunahme ein Rückgang des Jodadditionsvermögens Hand in Hand ging, gleichzeitig eine Spaltung der Doppelbindung in den ungesättigten Fettsäuren vor sich geht. Bei Versuchen im Sonnenlicht fand er, dass 3 Tage demselben ausgesetztes Butterfett eine Säurezahl von 10,7 und eine Jodzahl von 30,9 zeigte, während etwa 5 Wochen nöthig waren, um durch Einwirkung von strömender Luft eine gleich grosse Säurezahl zu erreichen, wobei die Jodzahl aber auf 19,8 fiel. Da Mjoën zu seinen Versuchen nicht Butter, sondern filtrirtes gereinigtes Butterfett verwendete, aus welchem der Nährboden für die Mikroorganismen entfernt ist, so können seine Resultate nicht ohne Weiteres auf gewöhnliche Essbutter bezogen werden. Auf diesen Umstand haben übrigens schon Virchow (l. c.) und Stockmeier (l. c.) aufmerksam gemacht.

A. Schmid[3]) unterscheidet saure Fette, ranzige Fette, sowie saure und gleichzeitig ranzige Fette. Ein Fett ist nach ihm sauer, wenn der Gehalt an freien Fettsäuren abnorm hoch, das freie Glycerin aber unverändert ist. Ein Fett ist ranzig, wenn der Gehalt an freien Fettsäuren nicht hoch, das freie Glycerin aber theilweise oder ganz zu Aldehyden und Ketonen oxydirt worden ist. Ein Fett ist ranzig und sauer, wenn neben einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren auch Oxydationsproducte des Glycerins vorhanden sind. Er glaubt, dass die Prüfung frischer, sowie ranzig riechender und schmeckender Fette auf Aldehyde und Ketone

---

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 471 (1896).

[2]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. 1897, S. 195.

[3]) Diese Zeitschrift **37**, 301 (1898).

Resultate liefern werde, die hoffen lassen, es werde in Kurzem möglich sein, den wirklichen Ranciditätsgrad der Fette auf chemischem Weg zu bestimmen. Zur Prüfung auf Aldehyde und Ketone verwendet er eine 1 procentige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin und das Destillat der mit Wasserdampf destillirten Butter. Der Farbenunterschied der Destillate bei frischen und ranzigen Fetten war ähnlich demjenigen, der beim Nesslerisiren von reinem und von stark jauchehaltigem Wasser beobachtet wurde.

J. Mayrhofer[1]) bestätigt die Erfahrungen von A. Schmid und theilt mit, dass in den Destillaten ranziger Buttersorten auch säureartige Verbindungen enthalten seien, durch welche, wie es scheint, nicht zum geringsten Theil der eigenthümliche Geruch ranziger Butter bedingt ist.

Beim Vergleich dieser Litteraturangaben ist ersichtlich, dass, abgesehen von den beiden letzten Publicationen, das Hauptgewicht zum Erkennen der Ranzigkeit auf chemischem Wege auf die entstandenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren gelegt wurde, wenngleich gegen diese Annahme auch gewichtige Bedenken laut wurden, ohne dass es gelang die wirkliche Ursache der Ranzigkeit festzustellen. Diese Bedenken wurden dadurch geweckt, dass sehr oft stark ranzige Buttersorten mit niedrigem Gehalt an freien Säuren beobachtet wurden. Ein Theil der Forscher stellt die Mitwirkung der Bakterien in Abrede, während andere, zum Beispiel V. v. Klecki, deren Mitwirkung als wesentlich für das Zustandekommen der Rancidität bezeichnen.

Da wir schon seit geraumer Zeit mit Versuchen beschäftigt sind, um die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter aufzuklären, so halte ich den Zeitpunkt für gekommen, um die von uns bis jetzt gemachten Beobachtungen bekannt zu geben, da dieselben, vorzüglich nach weiterer Ausdehnung, geeignet sind, einiges Licht auf den Chemismus der Rancidität zu werfen.

Der intensive Geruch nach Butterestern, den hochgradig ranzige Butter oft zeigte, veranlasste uns, auf das Vorhandensein dieser Ester in normaler Süssrahmbutter, Sauerrahmbutter und ranziger Butter zu prüfen, zugleich aber auch die Zunahme an freier Säure und besonders freier flüchtiger Säure zu berücksichtigen.

---

[1]) Zeitschr. für die Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 1898, S. 552.

10 *g* Butter wurden mit Wasserdämpfen destillirt, bis 500 *cc* übergegangen waren. Von diesen wurde die flüchtige Säure durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali bestimmt, worauf 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali zugesetzt und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht wurde. Das freie Alkali wurde zurücktitrirt. Die Differenz gibt die zur Verseifung der Ester nöthige Alkalimenge an.

Es ist zu diesen Versuchen möglichst die ursprüngliche Butter und nicht das durch Ausschmelzen und Filtriren gereinigte Butterfett zu verwenden, weil durch die Erwärmung flüchtige Bestandtheile verloren gehen, was wohl mit die Ursache war, dass verschiedene Forscher keine oder nur unbedeutende Erhöhung der Menge an flüchtigen Säuren beim Ranzigwerden beobachteten. Will man die erhaltenen Werthe auf reines Butterfett beziehen, so muss man die Menge desselben in einer gesonderten Portion bestimmen.

Virchow (l. c.) beobachtete bereits, dass Butter allein schon beim Aufbewahren einen beträchtlichen Verlust an flüchtigen Fettsäuren erleiden kann.

Wir erhielten zum Beispiel eine Esterzahl für

Süssrahmbutter	11 *cc*	$^1/_{10}$ Normal-Alkali
Dieselbe, geschmolzen und filtrirt .	7,4 »	» »
Sauerrahmbutter	4,6 »	» »
Dieselbe, geschmolzen und filtrirt .	3,1 »	» »
Flüchtige Säure für Sauerrahmbutter . .	0,8 »	Normal-Alkali
Dieselbe, geschmolzen und filtrirt .	0,6 »	»

Wir beziehen unsere Zahlen auf 100 *g* Butterfett. Die Esterzahl gibt die Menge $^1/_{10}$ Normal-Alkali in Cubikcentimetern an, welche zur Verseifung der Ester von 100 *g* Butter nöthig sind.

Die zu den Versuchen dienende Butter wurde in einem mit Papier bedeckten Porzellangefäss bei gewöhnlicher Temperatur, vor directem Sonnenlicht geschützt, aufbewahrt und vor Entnahme der zur Untersuchung nöthigen Portion jedesmal gut durchgerührt.

	Esterzahl $cc\ ^1/_{10}$ Normal-Alkali	Flüchtige Säure cc Normal-Alkali	Gesammtsäure cc Normal-Alkali
Butter frisch 30. Juli 1896	3,5	0,75	—
22. Aug. „	18,2	0,85	10,85
5. Sept. „	25,0	1,95	12,70
16. Juli 1897	0	5,5	43,4
Süssrahmbutter [1])			
frisch 11. August 1897	0	—	1,26
1. Sept. „	13,0	0,7	6,93
21. Sept. „	65,0	0,8	16,6
20. Nov. „	56,0	1,0	—
15. Dec. „	20,0	1,2	—
24. April 1898	7,5	1,22	42,55
Süssrahmbutter			
frisch . . 26. Mai 1898	—	0,6	1,56
ranzig . . 7. Juli „	7	1,0	2,14
stark ranzig 26. Juli „	19	0,7	23,2
10. Aug. „	7,5	0,8	24,4
22. Aug. „	2,5	0,85	26,6
Saure Rahmbutter			
frisch . . 28. Mai 1898	46	0,6	1,93
ranzig . . 7. Juli „	38	0,9	47,3
stark ranzig 29. Juli „	15	2,0	57,3
sehr stark ranzig . 10. Aug. „	8	1,7	58,5

Diese Versuche beweisen, dass in der Butter durch Kali verseifbare, flüchtige Körper enthalten sind, und zwar in saurer Rahmbutter mehr wie in Süssrahmbutter.

Dass in ranziger Butter Aethylester flüchtiger Fettsäuren der Butter, hauptsächlich der Buttersäure, vorhanden sind, beweist das charakteristische Bouquet und es wurde auch durch mehrere Versuche bestätigt.

50 *g* ranziger Butter wurden mit Wasserdampf destillirt, bis 500 *cc* übergegangen waren, wobei anfangs ein intensiver Geruch nach Butter-

[1]) In dieser Butter gelang der Nachweis von Alkohol bis zum 1. September nicht, während letzterer am 21. September und 20. November nachgewiesen werden konnte. Die Reichert'sche Zahl betrug am 11. August 24,9, am 24. April 1898 21,8.

ester auftrat. Diese 500 *cc*, die auch freie flüchtige Fettsäuren (hauptsächlich Buttersäure) enthielten, wurden genau neutralisirt und nochmals destillirt. Das Destillat, welches jetzt die Ester enthalten musste, wurde nach Versetzen mit Kalihydrat $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nun wurde abdestillirt und das Destillat auf geeignete Weise concentrirt. Dasselbe gab die charakteristischen öligen Streifen beim Destilliren, starke Jodoformreaction, Grünfärbung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und löste nach dem Entwässern mit Aetzkalk Jod auf. Es enthält also Alkohol, der von der Verseifung der Ester herrührt. Die alkalischen Destillationsrückstände wurden mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat roch intensiv nach Buttersäure. Es wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das Kalksalz enthielt in einem Fall 17,38 % Ca, während buttersaurer Kalk 18,69 % Ca verlangt. Es scheint also ausser Buttersäure noch eine geringe Menge der höheren Fettsäuren der Butter vorhanden zu sein.

In einem Falle wurden zum Neutralisiren der flüchtigen Säuren von 100 *g* ranziger Butter 9,6 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali, zur Neutralisation der als Ester gebundenen 2 *cc* verbraucht, während bei gewöhnlicher, nicht ranziger Sauerrahmbutter nur 0,23 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali verbraucht wurden. Alkohol konnte in frischer Sauerrahmbutter in Spuren, in Süssrahmbutter nicht ermittelt werden, so dass der Nachweis von Alkohol erlaubt, saure Rahmbutter oder ranzige Butter von Süssrahmbutter zu unterscheiden. Dass die flüchtigen, durch Kali verseifbaren Körper der Butter nicht allein aus den Estern der flüchtigen Fettsäuren bestehen, geht aus der theilweise schweren Verseifbarkeit hervor. Es verbrauchte zum Beispiel das mit Normal-Alkali versetzte Destillat einer ranzigen Butter nach

2 tägigem Stehen	11,3 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali
10 tägigem Stehen	15,0 »
viertelstündigem Erhitzen	18,2 »

(Vielleicht sind mit Wasserdämpfen flüchtige Ester des Cholesterins vorhanden.)

Beim Altwerden der Butter sinkt die Esterzahl auf 0 oder fast auf 0 und in diesem Moment ist auch fast jegliches Bouquet verschwunden und die Butter hat nur noch einen eigenthümlichen, schwach talgigen Geruch.

Aus unseren Beobachtungen geht Folgendes hervor: Saure Rahmbutter und ranzige Butter enthalten Alkohol. Jede Butter enthält flüchtige, durch Kali verseifbare Körper. Ranzige Butter enthält neben

freien flüchtigen Fettsäuren auch Ester derselben, hauptsächlich Aethylester der Buttersäure. Das Ranzigsein der Butter beruht hauptsächlich auf einer intensiven Bouquetentwickelung, welche die Butter zum directen Genuss schon untauglich macht, obgleich der Geschmack noch normal ist und der Gehalt an freier Gesammtsäure bei Weitem nicht Stockmeier's Grenzzahl 8 erreicht. Der ranzige Geruch wird hauptsächlich durch eine Mischung geringer Mengen freier flüchtiger Fettsäuren und Ester bedingt; erstere scheinen im Anfang vorzuwiegen und den mehr fussschweissartigen Geruch zu bedingen, während bei stärkerem Ranzigwerden der Geruch nach Butterester überwiegt. Dass letzterer im Anfang des Ranzigseins schon vorhanden, aber durch den Geruch der flüchtigen Säuren, hauptsächlich der Buttersäure, verdeckt ist, davon kann man sich leicht überzeugen, indem man die flüchtigen Säuren des wässerigen Destillats ranziger Butter durch Neutralisation bindet. Beim Destilliren tritt im Anfang der intensive Butterestergeruch auf. Beim Aelterwerden der Butter erreicht die Bouquetentwickelung ein Maximum und geht dann nahezu auf 0 zurück. In diesem Zustand ist die Butter talgig. Süssrahmbutter wird viel langsamer ranzig wie Sauerrahmbutter und bleibt auch in der Bouquetentwickelung hinter letzterer zurück.

Die Ursache der Bildung der Geruchsstoffe in der Butter sind zweifellos Mikroorganismen, welche aus dem Milchzucker Alkohol bilden. Zugleich tritt eine Spaltung der Glyceride ein, wodurch die Säure zur Esterbildung geliefert wird. Da das Glycerid der Buttersäure am wenigsten beständig ist, so kommt hier hauptsächlich die Buttersäure in Betracht. Das frei gewordene Glycerin unterliegt weiteren Veränderungen, indem sich nach Schmid und Mayrhofer aldehyd-, beziehungsweise ketonartige Körper bilden.

Da der Gehalt an flüchtigen Säuren und Estern der flüchtigen Fettsäuren der Butter ein wesentliches Kriterium der ranzigen Butter ist, so wird in einer grösseren Anzahl von mehr oder weniger stark ranzigen Proben der Gehalt an freien flüchtigen Fettsäuren und an als Ester gebundenen flüchtigen Fettsäuren quantitativ zu bestimmen sein. Ich stelle den Kollegen, die sich für diese Frage interessiren, anheim, die betreffenden Versuche vorzunehmen.

Der Umstand, dass auch normale Butter flüchtige, durch Kali verseifbare Bestandtheile enthält, zwingt zu dem Schluss, dass die Esterzahl allein nicht als maassgebend angesehen werden kann, sondern es muss der Gehalt an Buttersäureester bestimmt werden.

Der neuerdings von Schmid wieder geäusserten Ansicht, wonach Ranzigwerden* der Butter und Sauerwerden derselben nicht identisch sind, kann ich nur beitreten. Der Vorgang des Ranzigwerdens der Butter in dem Stadium der Bouquetbildung ist getrennt zu halten von dem des Ranzigwerdens anderer Fette, bei denen der Geruch eine geringere Rolle spielt und hauptsächlich der kratzende Geschmack das Fett ungeniessbar macht.

Die mitgetheilten Versuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn Assistenten J. Zink begonnen und in Gemeinschaft mit dem Assistenten, Herrn Dr. Landenberger fortgesetzt.

Die technisch und pharmaceutisch wichtigsten Versüssungsmittel.

Von

A. Gawalowski.

In diese kurz gefasste Monographie habe ich nachstehende Süssstoffe, und zwar Saccharose, Dextrose, Lävulose, Laktose, Galaktose, Maltose, Glykyrrhizin-Ammon, Glycerin und Saccharin einbezogen.

Nebst einer gedrängten Angabe des Vorkommens, der wichtigsten physikalischen Eigenschaften, wie Krystallisationsvermögen, Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, charakteristischer Geschmack der Lösung und deren Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl, fanden nachstehende, theilweise bereits bekannte, zum Theil aber ganz neue, wichtige qualitativ-analytische Unterscheidungsreactionen, das Verhalten gegen Hefeeinwirkung und das Verhalten in der Hitze Aufnahme in dieser monographischen Skizze.

Angewendet wurden folgende chemische Reagentien:

a. Alkalische Kupferlösung, jedesmal frisch bereitet, nach Fehling-Maercker, durch Lösung von 34,6 *g* Cuprisulfat in destillirtem Wasser auf 1 Liter einerseits und von 63 *g* Aetznatron und 173 *g* Seignettesalz in Wasser auf gleichfalls 1 Liter anderseits und ex tempore Mischung gleicher Volumina beider Lösungen. Zusatz von 50 Volumen einer höchstens 0,1 procentigen Lösung des betreffenden Süssstoffes.

b. Neutrale wässrige, kalt gesättigte Lösung von 1 Theil Ammoniummolybdat in 10 Theilen destillirtem Wasser,

nach Hager und Gawalowski [1]). Gleiche Volumina dieses Reagens und einer etwa 5 procentigen Lösung des betreffenden Süssstoffes werden in einem Proberöhrchen gemischt, im Wasserbade auf höchstens 100 °C. erhitzt und bei Seite gestellt. Vortheilhaft ist es, das Proberöhrchen durch einen Wattebausch gegen Staubeinfall zu schützen. Die positive Farbenreaction tritt nach spätestens $^1/_2$ Stunde ein.

c. Böttger's Reagens, basische Wismuthnitrat- und Sodalösung. Die betreffende Süssstoff-Solution wird mit dem Reagens wie bei **b** auf 100° C. erhitzt und nach dem Erkalten beobachtet.

d. α-Naphtol-Reagens, schwach alkoholische wässrige Solution hiervon. Man bringt etwa 1 *cc* der höchstens 0,5 bis 1 procentigen Süssstofflösung in ein Reagensglas, träufelt vorsichtig circa 0,2—0,3 *cc* concentrirte chemisch reine Schwefelsäure zu und überschichtet mit etwa 1 *cc* der Naphtollösung. An der Berührungsstelle tritt die Zonenreaction auf.

e. Sesamöl-Reaction. Diese, ursprünglich von Baudouin zum Nachweis von Sesamöl in Olivenöl ausgearbeitete Reaction basirt darauf, dass gleiche Theile Oel und Salzsäure mit $^1/_2$ Antheil Saccharose versetzt und kräftig geschüttelt werden; nach kurzer Zeit, schon innerhalb 1 Stunde, wird die untere Säureschicht zuerst himbeerroth, dann intensiv granatfarbig tingirt, falls Sesamöl vorliegt.

Ich habe diese Reaction dahin modificirt, dass ich die eingangs aufgezählten diversen Süssstoffe auf notorisch echtes Sesamöl und Salzsäure einwirken lasse:

Während bei Baudouin's Reaction Salzsäure und Saccharose zum Nachweis des Sesamöles dienen, benutze ich bei dieser modificirten Baudouin-Gawalowski'schen Reaction Salzsäure und Sesamöl zum positiven Nachweis einzelner Süssstoffe und verweise auf die diesbezüglichen nachfolgenden Detailangaben.

Um den Umfang dieser Abhandlung nicht unnöthiger Weise auszudehnen werde ich bei Beschreibung der einzelnen Reactionsergebnisse immer der Kürze halber nur die betreffenden Buchstaben (a—e) anführen.

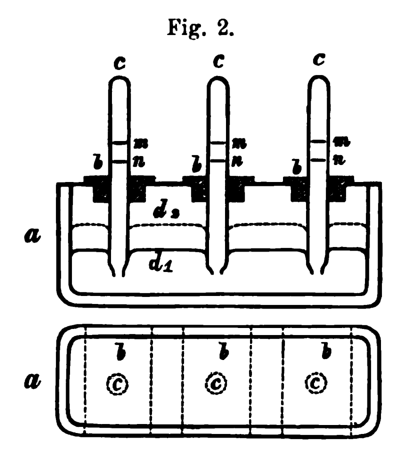
Sämmtliche Süssstoffe und Reagentien, sowie auch das Sesamöl wurden mir munificenter Weise von der Firma E. Merck in Darmstadt

[1]) Pharm. Centralhalle 1877, S. 441. — Hager, Handbuch der Pharm. Praxis, 1878, Bd. II, S. 852 und Supplementband 1883, S. 1053.

in tadelloser Qualität und Reinheit zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle öffentlich meinen Dank ausspreche.

Die weiteren Prüfungen erstreckten sich, dort wo diesbezügliche Erfahrungen noch nicht vorlagen, auf die Gährfähigkeit des betreffenden Süssstoffes. Als Gährungserreger diente mir eine wiederholt fein abgeschlämmte Presshefe, entstammend der **Mautner**'schen Fabrik in Wien. Die Gährtemperatur wurde möglichst auf 25—28° C. gehalten. Ausgeführt wurde die Gährprobe in einem von mir zusammengestellten, für diese Zwecke sehr handlichen Apparate, Figur 2. In eine starkwandige kleine Glaswanne a können die Gährcylinder c mittelst der Korkbrücken b an beliebiger Stelle eingehängt werden. Ausserdem gestattet die Korkbrücke b, dass der Cylinder c, je nach Bedarf, höher oder niedriger gestellt wird. Die Falzränder ermöglichen die seitliche Verschiebung von b und dadurch gleichzeitig von c.

Fig. 2.

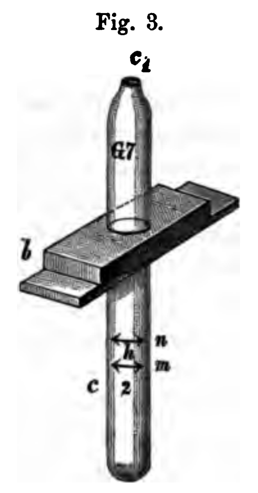


Die Gährcylinder, Figur 3., Seite 23, sind aus starken Glasröhren angefertigt, an der Mündung verengt und tragen bei m eine Marke, welche anzeigt, bis wohin 5 *cc* Wasser oder Quecksilber von dem zugeblasenen Röhrentheil an, also bei umgekehrter Stellung der Röhre, reichen. Der Zwischenraum von Marke m und n entspricht 2 *cc*. Von n an bis zur Mündung fasst die Röhre c weitere 10 *cc* Flüssigkeit.

Nachdem die Glaswanne a bis d_1 mit Sperrquecksilber gefüllt ist, bringt man in c bis zur Marke m gleichfalls Quecksilber, dann bis n Flüssigkeit, in welcher Hefe suspendirt ist, oder auch Invertinlösung, füllt bis c_1 mit der betreffenden, höchstens 2 procentigen Süssstofflösung

nach, verschliesst c_1 mit einem Kautschukplättchen (auf einem hakenförmig gebogenen starken Draht befestigt), oder mit dem Finger, dreht c um und senkt in die Wanne ein, bis c_1 durch das Quecksilber abgesperrt ist, was durch Verschieben von c in b erfolgt.

Fig. 3.



Allfällige Notirungen über Inhalt, Gährzeitbeginn etc. können auf der Korkbrücke, respective einem Zettel bemerkt werden, welchen man mittelst Stecknadel auf der betreffenden Korkbrücke befestigt.

Der Apparat wird an einen Ort gebracht, an welchem constante Wärme von 25—28° C. herrscht und nun täglich einige Male beobachtet: ob, wann und wie lange Gährung eintritt, respective stattfindet.

(Diese Studien über Hefeneinwirkung auf eingangs erwähnte Zuckerarten sind keineswegs als abgeschlossen zu betrachten, da ich vorläufig nur mit 3 Hefenspecies [Pastorianus, minor und ellipsoidëus] manipulirte und eben daran bin, nach Erlangung diverser Reinzuchthefen die Einwirkung jeder einzelnen Species auf diese unterschiedlichen Süssstoffe zu prüfen.)

Ausser den aufgezählten physikalischen und chemischen Prüfungen wurde auch noch die Drehungsfähigkeit und das Verhalten der Süssstoffe in thermischer Beziehung in den Rahmen dieser Arbeit einbezogen.

Die Polarisation wurde in einem Laurent'schen Halbschatten-Apparat vorgenommen, jedoch wird Herr H. Heele-Berlin speciell nach meiner Angabe ein kleines Polarisationsinstrument in den Handel bringen, welches auch Minderbemittelten ermöglichen wird, diese Prüfungen vorzunehmen.

Dieser letztere Apparat lehnt sich in seinen Principien an das Baumgartner'sche Polariskop und wird, je nach dem Preis, welcher aufgewendet werden soll, mit Turmalinplatten oder Nicol's als Polarisator und Analysator angefertigt. Derselbe hat entweder ein Gestell nach Art der kleinen Mikroskope mit Spiegelbeleuchtung von unten oder aber wird selber auch für seitliche Belichtung und Handgebrauch, ähnlich wie Neubauer's Polarimeter oder Hoffmann-Browning's Taschenspectroskop, angefertigt. Für vorstehenden Zweck entfällt die Scala,

kann aber für quantitative Arbeiten auch angebracht werden. Für Zwecke der thermischen Prüfung genügen sogenannte Arsenikreductionsröhrchen und eine kleine Spirituslampe.

Ich legte bei Zusammenstellung der geräthlichen Behelfe auf billige Beschaffung und möglichst vereinfachte Handhabung das Schwergewicht, da vorliegende Prüfungsdaten insbesonders für Aerzte, Apotheker und ambulatorischen Gebrauch in Industrieetablissements bestimmt sind. Selbstredend können die sämmtlichen Prüfungen in wohlausgestatteten Laboratorien mit den betreffenden vorhandenen Apparaten als Halbschatten-Polariskop etc. um so exacter ausgeführt werden, was wiederum nicht ausschliesst, dass mit oben beschriebenen Behelfen eben so richtig gearbeitet werden kann.

Nunmehr gehe ich zu den Details über und halte die anfangs acceptirte Reihenfolge der Süssstoffe ohne Rücksicht auf chemische Constitution ein, indem ich den waarenkundlichen Standpunkt gelten lasse. Ich beginne daher mit der Saccharose, als der meist verwendeten und in weitesten Kreisen bekannten Zuckerart und schliesse mit den bekanntesten Versüssungssurogaten.

Saccharose, Rohrzucker, ein Naturproduct vieler Pflanzenarten, insbesondere aus Zuckerrohr, Hirse, Rübe, Ahorn und der Zuckerpalme fabrik- oder gewerbemässig gewonnen, krystallisirt in monoklinen Säulen, ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht, in Alkohol um so leichter löslich, je wasserhaltiger und wärmer dieser ist. Absoluter Alkohol löst bei 40 ° C. nur Spuren (0,4 %, Scheibler). In Aether ist Saccharose unlöslich, sobald dieser wasser- und alkoholfrei ist.

Die wässrige Saccharoselösung hat einen rein zuckersüssen Geschmack und dreht (+) rechts.

a. wird von der Saccharose nicht reducirt.
b. wird erst nach längerer Zeit spurenweise bläulich gefärbt.
c. Bodensatz und überstehende Flüssigkeit verändern sich nicht.
d. gibt eine intensiv violett-blaue Zonenreaction.
e. Die obere Oelschicht wird blass gelblich, die untere saure Flüssigkeitsschicht wird anfangs schön himbeerroth, sehr bald in Granatfärbung übergehend.[1])

[1]) Der Kürze halber werde ich bei den späteren Angaben die obere (Oel-) Schicht mit (o) die untere (Säure-) Schicht mit (u) bezeichnen.

Hefe vermag, nach Pasteur[1]), die Saccharose direct nicht in Gährung zu versetzen, wogegen andere Forscher das Gegentheil behaupten. Auf Grund der von mir gemachten Beobachtungen neige ich der Ansicht Pasteur's zu.

Bei circa 170° schmilzt Saccharose und erleidet von da ab Zersetzungen und ist nicht unverändert sublimirbar.

Dextrose, auch Traubenzucker, Rechtsinvertzucker, Rechtsfruchtzucker genannt, findet sich in dem Traubensaft, im Honig, im Fruchtsaft der meisten Fleischobstarten, im Zuckerrohr etc. und auch, nach Braconnot[2]) im Blumennektar als Naturproduct, ausserdem als pathogener Begleiter des Harnes und wird fabrikmässig gewonnen oder indirect aus Stärkemehl oder Saccharose dargestellt. Sie krystallisirt in meist warzenförmig gruppirten Nadeln, ist in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol unter 95% sehr leicht löslich.

Absoluter Alkohol und Aether vermögen die Dextrose nicht zu lösen.

Die Dextrose-Lösungen besitzen einen angenehm-mildsüssen, fruchtartigen Geschmack und sind (+) rechts optisch activ.

a. wird von Dextrose schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, in der Wärme sofort roth reducirt. Ich habe gefunden, dass eine mehrere Jahre alte Dextroseprobe — welche ich meinem verstorbenen Freunde Weiler verdankte — die alkalische Kupferlösung nicht mehr in jenem Maasse reducirte, wie ein frisches Präparat (ähnliche Beobachtungen machte auch Rehak) und werde ich hierauf ein anderes Mal noch zurück kommen.

b. verhält sich wie Saccharose.

c. der Bodensatz wird intensiv geschwärzt, die überstehende Flüssigkeit ist gelblich.

d. gibt keine Zonenreaction.

e. o wird blassgelblich, u bleibt farblos.

Mit Hefe vergährt die Dextrose sehr leicht und vollständig. Dextrose schmilzt, je nach dem ob dieselbe Krystallwasser enthält oder wasserfrei ist, bei 86—146° und verhält sich dann weiter wie Saccharose, ist sonach nicht sublimirbar.

Lävulose, Fruktose, Linksfruchtzucker, eigentlicher Honigzucker, findet sich in der Natur meist in Gemeinschaft mit Dextrose und galt

---

[1]) Pasteur, Die Alkoholgährung 1878, S. 35 ff.

[2]) Sachse, Kohlenhydrate 1877, S. 231.

bis vor Kurzem als unkrystallisirbar. Neuester Zeit wird dieselbe (zum Beispiel von Merck) in gelblich-durchsichtigen bis weisslichen Klümpchen dargestellt, ist dann sehr leicht zerfliesslich (hygroskopisch), in Wasser aber trotzdem nicht so leicht, wie Dextrose, löslich. Dagegen wird die Lävulose von wasserhaltigem Alkohol sehr leicht und rasch gelöst, nicht aber von absolutem Alkohol und von Aether.

Der Geschmack der wässrigen Lävuloselösung ist demjenigen der Dextrose gleich.

Die Lävuloselösung dreht (—) links.

a. verhält sich wie Dextrose.

b. wird durch Lävulose in höchstens $^1/_2$ Stunde intensiv kornblumenblau gefärbt.[1])

c. verhält sich wie Dextrose.

d. gibt eine bernsteingelbe Zone (Unterschied von Dextrose).

e. o wird wie bei Dextrose blass gelblich, u intensiv himbeerroth. Diese von mir zuerst gemachte Beobachtung ist wichtig, da hierdurch constatirt wird, dass Lävulose einerseits die gleiche Sesamreaction wie Saccharose besitzt, demnach anderseits das Sesamöl ein Unterscheidungsmittel für Dextrose und Lävulose (als nasse Reaction) bietet.

Gegen Hefe verhält sich die Lävulose gleich wie die Dextrose. Auf 170° erhitzt, wird die Lävulose wasserfrei und in einen neuen rechts optisch activen Körper umgewandelt, dessen Rückbildung in links optisch active Lävulose wahrscheinlich, jedoch noch nicht erwiesen ist. Ueber 170° hinaus verhält sich die Lävulose wie Dextrose, ist daher nicht sublimirbar.

Laktose, Milchzucker, ist ein Hauptbestandtheil der thierischen Milch und milchiger Secrete einiger Pflanzen; wird aus ersterer fabrikmässig gewonnen und krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch (in harten, zwischen den Zähnen knirschenden Krystallen). Sie ist in kaltem und warmem Wasser ziemlich leicht, dagegen nur in Alkohol unter 60% löslich.

Stärkerer Alkohol und Aether vermag die Laktose nicht zu lösen. Die wässrige Lösung schmeckt eigenthümlich matt-süss und ist (+) rechts activ.

---

[1]) A. Gawalowski, Zeitschrift für die Zuckerindustrie in Böhmen 1877—1878, S. 52; Pharm. Post 1898.

a. wird in der Wärme reducirt.
b. wird ähnlich wie Saccharose sehr schwach bläulich.
c. Der Bodensatz wird nur schwach gelblich, dagegen die überstehende Lösung intensiv gelb.
d. gibt eine tief-bernsteingelbe Zone.
e. wie Dextrose, also ohne alle Reaction.

Hefe vermag die Laktose **direct** nicht zu vergähren. Bei 140—145° verliert die Laktose ihr Krystallwasser und gilbt bei 150° ohne zu schmelzen. Darüber hinaus verhält sie sich wie Dextose.

Galaktose, Milchglukose, Milchinvertzucker, in der Natur bisher nicht aufgefunden, entsteht (ähnlich wie Glukose [Dextrose und Lävulose] aus Saccharose), durch Inversion von Laktose und dürfte aus variablen Antheilen zweier noch nicht näher studirten neuen Zuckerarten (Rechts- und Linksgalaktose), von denen die erstere meist vorherrscht, bestehen, krystallisirt in Prismen, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol um so schwerer löslich, je hochgradiger dieser ist. Aether löst die Galaktose nicht.

Der Geschmack der Galaktoselösung ist eigenthümlich honigartig-mehlig-süss.

Vorläufig muss man die Galaktose als (+) rechts optisch activ bezeichnen. (vide: oben).

a. wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort reducirt.
b. wird etwas stärker bläulich gefärbt.
c. Der Bodensatz wird etwas grau gefärbt, die überstehende Lösung ist fast farblos (Unterschied von Laktose).
d. gibt keine Zone (Unterschied von Laktose).
e. o farblos. u citronengelb (Unterschied von Laktose und Dextrose.) (Vide auch weiter unten: Unterschied von Maltose.)

Hefe versetzt die Galaktoselösung sehr leicht in Gährung. Galaktose schmilzt, wenn krystallwasserhaltig, bei 120° sonst bei 140° und wird weiter, wie Dextrose zersetzt ohne zu sublimiren.

Maltose, Malzzucker, Malzglukose, findet sich in der Natur kaum fertig gebildet vor, entsteht aus Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase und wird aus Malzwürze fabrikmässig gewonnen.

Sie krystallisirt in feinen, harten, gehäuften Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Aether dagegen gar nicht löslich sind. Die wässrige Lösung besitzt einen dextroseähnlichen, jedoch minder süssen Geschmack und dreht (+) rechts.

a. wird, gleich wie durch Dextrose, reducirt.
b. bleibt ohne alle Farbenreaction (Unterschied von Lävulose und lävulosehaltiger Glukose.)
c. Der Bodensatz ist schwach gebräunt, die überstehende Flüssigkeit intensiv gelb.
d. gibt eine tief violette Zone (wie Saccharose.) Unterschied von allen anderen Zuckerarten, ausser Saccharose.)
e. wie Dextrose.

Mit Hefe vergährt Maltose sehr leicht. Bei 100^0 verliert Maltose ihr Wasser, darüber hinaus treten ähnliche Zersetzungen wie bei Dextrose auf, daher Maltose nicht sublimirbar ist.

Glykyrrhizin-Ammon. Das eigentliche süsse Princip des Süssholzes, also der eigentliche Süssholzzucker, kommt in der Süssholzwurzel und Monesiarinde nebst dem Kalk- und Alkali-Glykyrrhizinat fertig gebildet vor und wird hieraus fabrikmässig gewonnen, krystallisirt (nach Habermann) in Lamellen (Blättchen), ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol um so geringer, je höhergradig dieser ist, in Aether dagegen gar nicht löslich. Die wässrige Lösung besitzt den charakteristischen, anfangs angenehmen, nachher kratzend süssen Geschmack in intensivem Maasse. Ueber das optische Verhalten der Lösung ist nichts bekannt. Ich fand jedoch, dass diese Lösung, ohne Bleiessigfällung, allerdings sehr gering, weil sie ungemein verdünnt war, rechts (+) drehte. Nach 24 stündiger Behandlung mit Thierkohle constatirte ich (—) Linksdrehung.

a. wird in der Siedehitze merklich reducirt.
b. und c. geben keine Reaction.
d. und e. gestatten keine sichere Beobachtung.

Glykyrrhizin-Ammon scheint nicht gährungsfähig zu sein, schmilzt beim Erhitzen, wobei ein öliges, gelbes Destillat übergeht, welches unveränderter Süssholzzucker sein dürfte.

Glycerin, Oelsüss, kaum in der Natur als solches vorfindlich, wird in bekannter Art aus thierischen und pflanzlichen Fetten fabrikmässig gewonnen, krystallisirt bei sehr niedriger Temperatur, aus reinster höchst concentrirter Lösung rhombisch-hemiëdrisch, ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht, nicht aber in Aether löslich. Das wässrige Glycerin schmeckt vordringlich süss, in concentrirtem Zustande auf der Zunge ein Gefühl von Wärme erregend, und ist optisch inactiv ($\pm$ 0).

a. wird nicht reducirt.

b. und c. bleiben gleichfalls ohne Reaction.

d. gibt erst nach 1—2 Stunden eine grünliche Zone.

Glycerin zeigt mit Hefenansatz bei 100 °C. Gährungserscheinungen.

Krystallisirtes Glycerin schmilzt bereits bei sehr niederer Temperatur und destillirt bei 110 ° unter theilweiser Zersetzung, bei Luftabschluss unverändert, über.

Saccharin, Ortho-Sulfaminbenzoësäure, in der Natur noch nicht nachgewiesen, ist ein Product des Steinkohlentheer-Toluols, krystallisirt in schönen, feinen Nadeln. Diese sind in Wasser ziemlich schwer, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol, mehr noch in alkalischem Wasser löslich. Bei Verwendung von Natronlauge entsteht das Natronsalz obiger Säure. Dieses, das sogenannte lösliche Saccharin des Handels, schmeckt wie alle Saccharinlösungen, selbst in sehr grosser Verdünnung, potenzirt, jedoch bei einiger Concentration widrig süss. Ich fand, dass Natrium-Saccharin links (—) optisch activ ist, und stütze mich hierbei auch auf die Beobachtungen meines Sohnes **W. G.**, welcher ein besonders empfindliches Auge für polarimetrische Operationen hat. Nichts desto weniger betrachte ich diese Frage noch nicht als erledigt.

a. gibt keine Reduction.

b. und c. bleiben unverändert.

d. gibt keine Zonenfärbung.

e. o blassgelbe Oelschicht, u milchig-weisse, bald grünlich-schillernde Salzausscheidung. (Unterschied von allen vorherigen.)

Als charakteristisch für Saccharin ist die bekannte Resorcin-Schwefelsäure-Reaction hier nebenbei in Erinnerung zu bringen. (Fluorescenz nach Uebersättigen mit Natronlauge und Wasserzusatz.)

Saccharin hebt die Gährung auf, ist demnach selbst nicht gährungsfähig.

Bei circa 200—220 ° C. schmilzt das Saccharin unter Entwicklung von Bittermandelgeruch und sublimirt über.

Durch diese Reactionen, — deren viele nicht neu sind, welche ich aber der Vergleichung wegen hier aufnehmen musste, — insbesondere durch meine neuen Molybdän-, sowie die erweiterten α-Naphtol- und

Sesamöl-Reactionen, sowie durch die erweiterten Böttger'schen Reactionen (in so weit sie noch nicht bekannt waren), glaube ich zu der erleichterten Prüfung obiger Süssmittel und zu deren Identitätsnachweis nach bestem Willen beigetragen zu haben.

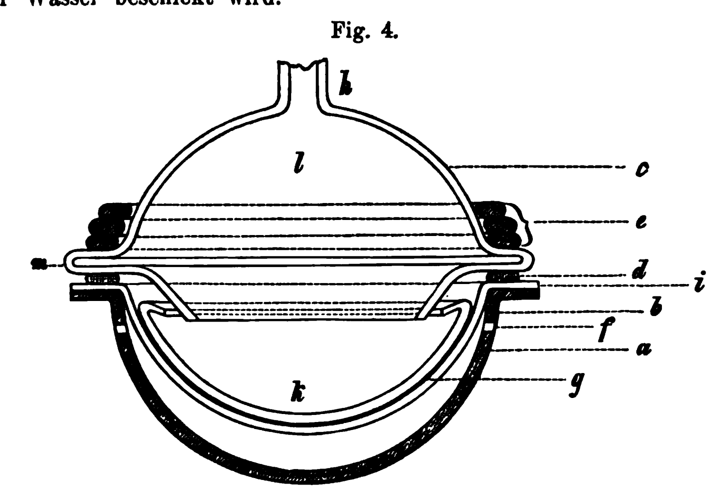
Apparat zum Abdampfen im Vacuum oder unter Druck.

Von

A. Gawalowski.

Der in Figur 4 abgebildete Apparat besteht aus einer Eisenschale a, welche je nach dem Zwecke mit Asbestmehl, Eisenfeile, Paraffin, Oel oder Wasser beschickt wird.

Fig. 4.



In die Schale, welche von unten mittelst einer beliebigen Heizquelle erwärmt wird, passt eine innen gut verzinnte Kupfer- oder Messingschale i, in welche eine dritte Schale g aus Porzellan, Glas oder sonst einem passenden Materiale (Platin, Silber, Gold, Blei, Zinn etc.) eingesetzt wird.

Diese eigentliche Abdampfschale g hat nach innen abwärts gebogene Ränder.

Auf die Flanschenränder von i wird ein Ring d aus Pappe, Kork, Asbest- oder Glasgewebe aufgelegt, und der Glasdom c aufgesetzt.

Letzterer kann mit Bleiringen e entsprechend beschwert werden. Bei Destillationen im Vacuum genügt ein Ring, bei Destillationen unter Dampfspannung werden so viele Ringe aufgelegt, als nothwendig sind, um den Druck im Apparat zu parallelisiren.

Die in a angebrachten Luftlöcher f vermitteln die Ausdehnung der Luft. Die zu destillirende Substanz k kommt in g, das Destillat entweicht bei h zur Condensation. Der Dom c ist in Form einer gekröpft eingeknickten Glasglocke geblasen, seine Ränder münden so innerhalb g, dass Zwischencondensationen wieder in g zurückfliessen. Sollen diese separat aufgefangen werden, so gelangen sie bei m zum gesonderten Abfluss, wobei dann eine modificirte Form des Doms angewendet wird.

In h wird, ausser dem Ableitungsrohr zur Condensation, auch vortheilhaft ein Thermometer angebracht.

Interessenten belieben sich betreffs näherer Details und Bezug an »Gawalowski, Raitz bei Brünn« zu wenden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Kleinere Mittheilungen aus der Laboratoriumspraxis.

Von

W. Fresenius und **L. Grünhut.**

1. Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Vor einiger Zeit wurde uns ein blaues Durchschreibpapier vorgelegt, von welchem seitens eines anderen Chemikers auf Grund einer Untersuchung angenommen worden war, dass bei seiner Herstellung eine blaue Anilinfarbe benutzt worden sei, während der Fabrikant angab, er habe nur Berlinerblau und Oel verwendet.

Bei der Untersuchung wollten wir zunächst das Fett entfernen und versuchten dies einerseits mit Aether, andererseits mit Petroläther.

Während wir mit letzterem eine völlig farblose Lösung erhielten, stellte der ätherische Auszug des Papiers eine blaue klare Lösung dar, die sich unverändert, insbesondere ohne Einbusse an der Intensität ihrer Färbung, abfiltriren liess. Dem zurückbleibenden Papier konnte man durch wiederholte Behandlung mit Aether immer neue Mengen blauen Farbstoffes entziehen. In dem mit Petroläther entfetteten Papier liess sich nach dem Gang der Untersuchung nach Hummel-Knecht[1]) ausser Berlinerblau kein anderer Farbstoff nachweisen.

Dies schien sich mit der Thatsache, dass die ätherische Lösung deutlich blau gefärbt war, nicht in Einklang bringen zu lassen. Um die Sache aufzuklären, versuchten wir zunächst, ob sich beim Behandeln des mit Petroläther entfetteten Papiers mit Aether keine blaue Lösung erhalten liesse. Dies war nicht der Fall. Hierauf stellten wir fest, wie sich Berlinerblau zu Aether verhalte und fanden, wie erwartet, dass dasselbe von diesem Lösungsmittel durchaus nicht aufgenommen wird.

Um jedoch die vorliegenden Bedingungen möglichst genau einzuhalten, verrieben wir etwas Berlinerblau mit Oel, in einem anderen Falle mit Oelsäure und untersuchten wie sich diese Verreibungen zu Aether verhielten.

Zu unserem Erstaunen erhielten wir klare blaue Lösungen, während der grösste Theil des Berlinerblaus ungelöst blieb. Namentlich in den Fällen, in welchen das Berlinerblau mit Oelsäure angerieben gewesen war, erschien die Aetherlösung dunkelblau. Für das Gelingen der Versuche ist es unbedingt nöthig, dass der Aether möglichst wasserfrei ist.

Durch die angeführten Beobachtungen war die Erklärung für das Verhalten des fraglichen Papiers natürlich gegeben.

Als uns darauf die Akten des Falles zugingen, auf Grund dessen uns überhaupt die Sache vorgelegt worden war, ergab sich, dass eine Lieferung blauen Durchschreibpapiers an eine Eisenbahnverwaltung beanstandet worden war als der eingelieferten ursprünglichen Probe nicht entsprechend. Der betreffende untersuchende Chemiker hatte nämlich beobachtet, dass das Papier der neuen Lieferung beim Behandeln mit Chloroform eine blaue Lösung lieferte, während das ursprüngliche Muster, dem die Lieferung entsprechen sollte und das bereits vor einigen Jahren

---

[1]) J. J. Hummel. Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. Deutsch von E. Knecht. 2. Aufl., Berlin 1891, S. 368.

eingeliefert gewesen war, bei gleicher Behandlung nur eine ganz schwach blaue Lösung lieferte. Es war leicht erklärlich, dass der betreffende Chemiker auf Ungleichartigkeit des Probemusters und der Lieferung schloss und von letzterer annahm, dass sie unter Verwendung eines Theerfarbstoffs hergestellt sei.

Wir fanden nach der oben angegebenen Methode in der mit Petroläther entfetteten Substanz sowohl des Musters als der Lieferung nur Berlinerblau.

Ferner ergab sich, dass mit Oel, respective Oelsäure, angeriebenes Berlinerblau mit Chloroform noch wesentlich stärker gefärbte blaue Lösungen liefert als mit Aether, und endlich konnten wir constatiren, dass aus dem Papier der neuen Lieferung sowohl durch Aether als auch durch Chloroform erheblich intensiver gefärbte blaue Lösungen erhalten wurden als aus dem älteren Probemuster.

Wir haben diese Verhältnisse nicht weiter verfolgen können und sind deshalb nicht in der Lage zu erklären, in welcher Weise das Fett bewirkt, dass Berlinerblau in Aether und Chloroform ganz oder theilweise löslich ist. Eben so wenig können wir eine bestimmte Erklärung dafür abgeben, warum bei dem älteren Papier diese Löslichkeit so wesentlich abgenommen hatte. Doch dürften hier zweifellos Veränderungen des Fettes durch den Einfluss der Luft eine wesentliche Rolle spielen. Wir haben trotzdem geglaubt die Beobachtung mittheilen zu sollen, weil diese eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse leicht Irrthümer hervorrufen können, wie dies ja auch in dem oben angeführten Falle thatsächlich geschehen ist.

2. Ueber den Nachweis von Weinsteinsäure neben Oxalsäure.

Von

W. Fresenius.

In einem gerichtlichen Falle, bei dem es sich darum handelte, ein Object auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zu prüfen, hatte ich, im wesentlichen nach dem Gange verfahrend wie er sich in der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von R. Fresenius findet, die drei genannten Säuren nachgewiesen.



Zwei andere Sachverständige dagegen hatten bei der Untersuchung angeblich völlig gleichartiger Objecte die Abwesenheit der Weinsteinsäure constatirt.

Bei näherem Eingehen auf die von diesen Chemikern eingeschlagene Methode fand sich, dass beide zur Abscheidung von Oxalsäure eine Fällung derselben als Kalksalz aus essigsaurer Lösung vorgenommen hatten in der Meinung dadurch eine Trennung von der Weinsteinsäure zu erreichen.

Der eine der betreffenden Chemiker hatte nämlich den aus ammoniakalischer Lösung mit Chlorcalcium erhaltenen Niederschlag, welcher die Oxalsäure und Weinsteinsäure enthalten musste, in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, der andere hatte, nachdem er erst die organischen Säuren durch Kochen mit kohlensaurem Natron von anderen Basen getrennt und an Natron gebunden hatte, mit Essigsäure angesäuert und Chlorcalcium zugefügt.

In beiden Fällen konnte in den Filtraten Weinsteinsäure nicht mehr oder nur in geringer Menge nachgewiesen werden, während zu entscheiden war, ob wesentliche Mengen derselben vorlagen.

Bei einer Anwendung der eben beschriebenen Methoden der Oxalsäurefällung auf Lösungen von reiner Weinsteinsäure beobachtete ich nun, dass, entgegen der Annahme der beiden Chemiker, die von einander ganz unabhängig gearbeitet hatten, die Weinsteinsäure unter diesen Umständen keineswegs gelöst blieb, sondern sich in Form eines dicken krystallinischen Niederschlages ausschied.

Im Filtrat konnten nur noch ganz geringe Mengen von Weinsteinsäure aufgefunden werden.

Die, wie mir nach der erwähnten Erfahrung scheint, ziemlich verbreitete Ansicht, dass man die zur Ausfällung der Oxalsäure ja durchaus geeignete Reaction, das Kalksalz aus essigsaurer Lösung auszuscheiden, auch zur Trennung der Oxalsäure von Weinsteinsäure benutzen könne, ist somit nicht zutreffend.

Der Niederschlag, welcher durch Kalksalze in einer essigsauren, nur Weinsteinsäure enthaltenden Lösung erzeugt wird, tritt nicht sofort ein, sondern bildet sich erst nach einiger Zeit.

Wenn man demnach nur auf Oxalsäure prüfen will, so wird man nicht leicht durch denselben getäuscht werden.

Ist aber Oxalsäure zugegen, so mischt sich beim Stehen dem Oxalsäureniederschlag etwa vorhandene Weinsteinsäure fast vollkommen bei,

so dass sie, wie oben erwähnt, trotz des Vorhandenseins erheblicher Mengen ganz übersehen werden kann.

3. Zur indirecten Extractbestimmung bei der Nahrungsmittelanalyse.

Von

W. Fresenius.

Ein mir kürzlich vorliegender praktischer Fall bot mir Gelegenheit hinsichtlich der indirecten Extractbestimmung eine Beobachtung zu machen, die zwar aus bekannten Thatsachen leicht zu erklären ist, aber doch zunächst ganz merkwürdig erschien, weil sie mit den gewöhnlich auftretenden Verhältnissen scheinbar in einem gewissen Widerspruch steht.

Es lag mir eine zu Genusszwecken bestimmte alkoholische Flüssigkeit vor, deren Natur in so weit ermittelt werden sollte, um zu entscheiden, ob es ein Liqueur sei oder nicht.

Bei der Untersuchung ergab sich:

Specifisches Gewicht direct 1,0790

Specifisches Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen verdünnten Destillates 0,9694

Hieraus berechnet sich:

Alkohol { 21,10 *g* in 100 *cc* / 19,55 Gewichtsprocente / 26,59 Volumprocente }

Das specifische Gewicht der entgeisteten auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Flüssigkeit berechnet sich aus obigen beiden specifischen Gewichten zu . . . 1,1096,

entsprechend Extract:

nach der Tabelle von Windisch 28,57

« « « « Halenke-Möslinger 28,91

Der wirklich erhaltene Destillationsrückstand zeigte, auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, ein specifisches Gewicht von 1,1133,

entsprechend Extract:

nach der Tabelle von Windisch 29,54

« « « « Halenke-Möslinger 29,89

Wie man sieht, scheint auf den ersten Blick einer der drei bestimmten Werthe für specifisches Gewicht falsch zu sein, da die berechneten Extracte um 1 % von einander abweichen.

Es wurde weiter ausgeführt die Bestimmung der Säure:

In 100 *cc* der Flüssigkeit waren vorhanden, berechnet als Aepfelsäure . . . . 0,203 *g*

Bei der Zuckerbestimmung wurde gefunden pro 100 *cc*, berechnet als Invertzucker,

direct . . . . 12,68 «

nach der Inversion (nach der Zollvorschrift) . . . 28,00 «

Es entspricht dies ursprünglich noch vorhandenem Rohrzucker . . . . 14,55 «

Die Summe des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers + Rohrzucker ist somit . . . . . . 27,23 «

Es war daher in der ursprünglichen Flüssigkeit neben einer beträchtlichen Menge Rohrzucker auch freie Säure vorhanden. Wenn diese bei der Destillation invertirend wirkt, so erhöht sich die Menge der gelösten festen Substanz durch die Bildung von Invertzucker aus Rohrzucker. Im vorliegenden Fall nimmt die Menge der festen Substanz zu um 28.00 — 27,23 = 0,77.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes löst sich nun auch der scheinbare Widerspruch zwischen dem berechneten und wirklich bestimmten specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit; denn berechnet man das zuckerfreie Extract einmal durch Subtraction des nach der Inversion vorhandenen Invertzuckers von dem Extractwerth, welcher sich aus dem direct bestimmten specifischen Gewicht (1,1133) des auf's ursprüngliche Volumen gebrachten Destillationsrückstandes ergibt, und einmal, indem man von dem Extractwerthe, welcher dem errechneten specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit (1,1096) entspricht, die Summe von Invertzucker und Rohrzucker abzieht, welche in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden sind, so erhält man folgende Werthe:

1,1133 entspricht nach	Windisch	29,54 — 28,00 = 1,55
	Halenke u. Möslinger	29,89 — 28,00 = 1,89
1,1096 entspricht nach	Windisch	28,57 — 27,23 = 1,34
	Halenke u. Möslinger	28,91 — 27,23 = 1,68

Die mit derselben Extracttabelle ermittelten Werthe stimmen somit auf 0,2 % überein, was unter Berücksichtigung der indirecten Ableitung derselben durchaus befriedigend ist, während die Gesammtextracte scheinbar um rund 1 % differirten.

Es ergibt sich demnach aus Vorstehendem ein meines Wissens bisher noch nicht hervorgehobener Grund dafür, in solchen Fällen, in denen alkoholische, Säure und Rohrzucker enthaltende Flüssigkeiten vorliegen, für die indirecte Extractbestimmung das specifische Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit nicht direct zu bestimmen, sondern aus dem ursprünglichen specifischen Gewicht und dem des Destillates zu berechnen.

4. Ueber den qualitativen Nachweis des Glycerins.

Von

L. Grünhut.

Vor kurzem war ich vor die Aufgabe gestellt, einige Proben Cichorienkaffee auf Glycerin zu prüfen. Ich kochte hierzu die betreffenden Muster zunächst mit Wasser aus, filtrirte die erhaltenen Lösungen ab, engte einen aliquoten Antheil eines jeden dieser Filtrate auf ein kleines Volumen ein und verfuhr mit diesem genau so, wie es bei der Glycerinbestimmung in Süssweinen [1]) üblich ist. Diese Methode gab für die sechs von mir untersuchten Muster folgende Werthe:

I. . . .	5,94 %
II. . . .	4,49 «
III. . . .	4,77 «
IV. . . .	5,06 «
V. . . .	5,70 «
VI. . . .	5,51 «

Die abgeschiedene und gewogene Materie hatte in allen sechs Fällen in ihrem Aussehen durchaus nichts mit Glycerin gemein. Sie war nicht nur entschieden dunkelbraun gefärbt, in den meisten Fällen war auch ihre Consistenz eine derartige, dass sie eher als fest denn als zähflüssig bezeichnet werden musste. Dazu kam, dass ich bestimmten Grund zu der Annahme zu haben glaubte, dass wenigstens einige der untersuchten Muster überhaupt kein Glycerin enthielten. Alles das erfüllte mich mit den lebhaftesten Bedenken, die soeben angeführten

---

1) Vergl. zum Beispiel Borgmann—W. Fresenius, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 2. Auflage, S. 50 (1898).

Versuchsergebnisse als auch nur annähernd richtige quantitative Glycerinbestimmungen anzusehen, ja erlaubte mir nicht einmal die abgeschiedene Substanz als »Rohglycerin« aufzufassen. Der Einfachheit halber habe ich sie im Folgenden jedoch so bezeichnet.

Ich ging deshalb dazu über, in diesen Abscheidungen exacte Glycerinbestimmungen zu versuchen. Bei der Wahl der Methode mussten hierbei sofort das Benzoat-Verfahren von Diez[1]) sowie auch das Acetin-Verfahren von Benedikt und Cantor[2]) ausgeschlossen werden. Beide sind nur anwendbar, wenn man bereits weiss, dass das vorliegende Untersuchungsobject wirklich Glycerin enthält, denn die Vorgänge, welche beiden Methoden zu Grunde liegen, die Benzoylirung, wie auch die Acetylirung, sind durchaus nicht Specialreactionen auf Glycerin, sondern allgemeine Reactionen, die zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen überhaupt dienen. Ich war deshalb genöthigt eine der Oxydationsmethoden zu benutzen und wählte diejenige von Herbig-Mangold[3]). An derselben brachte ich zwei Modificationen an, die sich mir auch in anderen Fällen als vortheilhaft bewährt haben. Einmal verwendete ich statt des vorgeschriebenen Wasserstoffsuperoxydes zur Zerstörung des Kaliumpermanganatüberschusses lieber Natriumsuperoxyd, das in kleinen Portionen in die Reactionsmischung eingetragen wurde. Man vermeidet so das lästige Aufschäumen, das eine Folge der Kohlensäurentwickelung ist, welche durch den Gehalt des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes an freier Mineralsäure und den Carbonatgehalt des bei der Oxydation in alkalischer Lösung benutzten Aetzkalis hervorgerufen wird. Ferner wird so die weitgehende Verdünnung umgangen, welche bei dem Zusatz des meist sehr verdünnten Wasserstoffsuperoxydes beinahe unvermeidlich ist. Zweitens hielt ich es für richtig die fertig gebildete Oxalsäure — entgegen Mangold's Vorschrift und in Uebereinstimmung mit den Angaben für die übrigen Oxydationsmethoden — nicht direct in der abfiltrirten und angesäuerten Lösung zu titriren, sondern dieselbe erst als Kalksalz auszufällen, und dieses — das wegen seines Gehaltes an mitgefälltem Calciumsulfat nicht direct gewogen werden kann — nach erfolgtem Abfiltriren und Auswaschen, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung zu titriren.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 519 (1888).
2) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 357 (1889).
3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 718 (1892).

Nach dieser Methode erhielt ich aus den »Rohglycerinen« der erwähnten 6 Proben Oxalsäuremengen, welche folgenden Gehalten der Ursubstanz an reinem Glycerin entsprachen:

I. . . .	0,71 %
II. . . .	0,53 «
III. . . .	0,56 «
IV. . . .	0,66 «
V. . . .	0,67 «
VI. . . .	0,75 «

Aber auch diese quantitativen Ergebnisse vermochten meine Bedenken gegen die Sicherheit eines so geführten Glycerinnachweises nicht zu zerstreuen; im Gegentheil, die grossen Differenzen zwischen dem einerseits gefundenen »Rohglycerin« und dem darin ermittelten »Reinglycerin« erhöhten dieselben nur. Gilt doch schliesslich auch für die Oxydationsmethoden ähnliches, wie für das Benzoat- und das Acetinverfahren! Zahlreiche Substanzen ausser Glycerin werden wie dieses in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydirt. Ich ging daher dazu über, mir nochmals neue Portionen der »Rohglycerine« darzustellen und diese nach einem exacten Verfahren qualitativ auf Glycerin zu prüfen. Gelegentlich dieser Arbeit konnte ich einige Angaben über den qualitativen Glycerinnachweis revidiren, worüber ich nunmehr berichte.

Geht man die ausführliche Arbeit von Donath und Mayrhofer[1]) durch, so erkennt man leicht, dass von den dort angegebenen Glycerinreactionen nur wenige als specifisch gelten können, die meisten dagegen auch mit einer ganzen Anzahl anderer Substanzen erhalten werden. Somit waren es neben der sogleich zu erwähnenden Methode, die auf einer Ueberführung in Acroleïn beruht, eigentlich nur zwei, die zu einer Nachprüfung einluden. Die eine beruht auf der Umkehr der Farbenreaction einer mit Boraxlösung versetzten Lackmustinctur oder Corallinlösung. Die alkalische Farbenreaction dieser Flüssigkeiten schlägt bei Gegenwart von Glycerin in die saure um, obwohl Glycerin für sich neutral reagirt. Selbst abgesehen davon, dass diese Reaction neueren Untersuchungen[2]) zu Folge auch mit vielen anderen mehrwerthigen Alkoholen erhalten werden kann, war sie für den vorliegenden

[1]) Diese Zeitschrift **20**, 379—384 (1881).

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 395 (1888) und **29**, 207 (1890).

Fall nicht anwendbar. Von den »Rohglycerinen«, die zu prüfen waren, besass ich in jedem Falle nur einige Decigramme. Es bedarf aber, wie ich mich überzeugte, sehr namhafter Glycerinmengen, um die alkalische Reaction selbst ausserordentlich verdünnter Boraxlösungen in die saure überzuführen.

Die andere Reaction, die ich prüfte, beruht auf der Bildung von Farbstoffen (Glycereïnen) beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen. Donath und Mayrhofer schreiben vor, zwei Tropfen der zu prüfenden Substanz, zwei Tropfen vorher verflüssigten Phenols und dasselbe Quantum concentrirter Schwefelsäure »sehr vorsichtig« zu erhitzen, »bis gerade die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt«. Nach dem Erkalten soll das Reagensglas vorsichtig mit etwas kaltem Wasser ausgespült werden, um die in Wasser löslichen färbenden Producte der Zersetzung der verunreinigenden Substanzen grösstentheils zu entfernen. Nun setzt man dem Rückstand einige Tropfen Ammoniak zu, wobei sofort eine schön rothe Färbung, entweder ganz rein oder nur wenig nüancirt durch die braungelbe Lösung der genannten Zersetzungsproducte, eintreten soll. Ich habe bei der Durchführung derartiger Versuche mit reinem Phenol und reinem Glycerin nur geringe Erfolge gehabt. Die Reactionsproducte lösten sich in Ammoniak günstigsten Falles mit schmutzig braunrother Farbe, die kaum von derjenigen verschieden war, die bei der analogen Behandlung einer Schmelze von Phenol und Schwefelsäure allein (ohne Glycerin) erhalten wurde. Nachdem ich die Originalmittheilung von C. Reichl[1]) über die Glycereïne eingesehen habe, glaube ich die Ursache meines Misserfolges darin erblicken zu müssen, dass für das Gelingen der Reaction ganz bestimmte Temperaturverhältnisse einzuhalten sind. Reichl schreibt vor, die betreffende Mischung längere Zeit auf 110 bis 120° zu erhitzen »ohne jedoch diese Temperatur zu überschreiten«. Ich zweifle natürlich durchaus nicht daran, dass es Donath und Mayrhofer gelungen ist auf Grund ihrer eingehenden Beschäftigung mit diesem Gegenstand und ihrer dabei erworbenen besonderen Uebung die Temperatur auch beim Erhitzen über freiem Feuer jedesmal richtig zu treffen, habe aber selbst derartige Erfolge nicht erzielen können und glaube deshalb das Verfahren nicht empfehlen zu sollen. Uebrigens geben auch Donath und Mayrhofer

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. **235**, 232 (1880).

an, dass die Reaction durch die Gegenwart relativ geringer Mengen fremder organischer Substanzen beeinträchtigt wird.

Das bestfundirte Verfahren zum qualitativen Nachweis des Glycerins beruht auf seiner Ueberführung in Acroleïn durch Wasserabspaltung. Gewöhnlich wird empfohlen [1]), die zu prüfende Substanz in Mischung mit Kaliumbisulfat zu erhitzen und sich durch den Geruch zu überzeugen, ob Acroleïndämpfe entweichen. Ich kann den Nachweis in dieser Form nicht für sicher halten. Einmal entweichen hierbei in erheblicher Menge Dämpfe von Schwefelsäure und schwefliger Säure, dann aber entstehen auch Verbrennungsproducte der organischen Substanzen. Sie alle afficiren sowohl das Geruchsorgan wie sie auch die Augen zu Thränen reizen, und man kann gegebenenfalls meist nicht sicher behaupten, ob das, was diese unangenehmen Wirkungen hervorbrachte, nun Acroleïn war oder etwas anderes.

Ich hielt es deshalb für nöthig von dieser Versuchsanordnung abzugehen und das entstehende Acroleïn zu isoliren.[2]) Das gelang in folgender Art, die beispielsweise erlaubt, die wenigen Decigramme Glycerin, welche man bei einer Weinanalyse erhält, mit Sicherheit zu identificiren. Die Substanz wird in dem Gläschen, in welchem man sie zuvor zur Wägung gebracht hat, mit etwa dem doppelten Gewichte fein gepulvertem Kaliumbisulfat mit Hülfe eines Glasstabes innig gemischt. Auf das Gläschen setzt man nunmehr einen durchbohrten Kork, durch dessen Bohrung man das kürzere Ende eines heberartig gebogenen Glasrohres eben hindurch gesteckt hat. Der andere etwa 20 *cm* lange Schenkel des Rohres wird in ein Reagensglas eingeführt, welches seinerseits in einer Kältemischung steckt. Nunmehr erwärmt man das Gläschen auf dem Sandbade bis sein Inhalt lebhaft aufschäumt und die entweichenden Dämpfe im gekühlten Reagensglas sich zu einigen Tropfen condensirt haben. War Glycerin zugegen, so muss dieses Condensat deutlich nach Acroleïn riechen, und man kann den Nachweis noch verschärfen, indem man den Inhalt des Reagensglases der Silberspiegelreaction unterwirft. Man setzt einige Tropfen einer Auflösung von 3 *g* Silbernitrat in 30 *g* Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,923 hinzu, der man zuvor eine Auflösung von 3 *g* Aetznatron in 30 *g* Wasser

---

[1]) Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette. 3. Aufl. 1897, S. 32.

[2]) Aehnliches erstrebte auch C. A. Kohn, diese Zeitschrift 30, 619 (1891), doch versagt dessen Vorschrift, seinen eigenen Angaben nach, in vielen Fällen.

Fall nicht anwendbar. Von den »Rohglycerinen«, die zu prüfen waren, besass ich in jedem Falle nur einige Decigramme. Es bedarf aber, wie ich mich überzeugte, sehr namhafter Glycerinmengen, um die alkalische Reaction selbst ausserordentlich verdünnter Boraxlösungen in die saure überzuführen.

Die andere Reaction, die ich prüfte, beruht auf der Bildung von Farbstoffen (Glycereïnen) beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen. Donath und Mayrhofer schreiben vor, zwei Tropfen der zu prüfenden Substanz, zwei Tropfen vorher verflüssigten Phenols und dasselbe Quantum concentrirter Schwefelsäure »sehr vorsichtig« zu erhitzen, »bis gerade die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt«. Nach dem Erkalten soll das Reagensglas vorsichtig mit etwas kaltem Wasser ausgespült werden, um die in Wasser löslichen färbenden Producte der Zersetzung der verunreinigenden Substanzen grösstentheils zu entfernen. Nun setzt man dem Rückstand einige Tropfen Ammoniak zu, wobei sofort eine schön rothe Färbung, entweder ganz rein oder nur wenig nüancirt durch die braungelbe Lösung der genannten Zersetzungsproducte, eintreten soll. Ich habe bei der Durchführung derartiger Versuche mit reinem Phenol und reinem Glycerin nur geringe Erfolge gehabt. Die Reactionsproducte lösten sich in Ammoniak günstigsten Falles mit schmutzig braunrother Farbe, die kaum von derjenigen verschieden war, die bei der analogen Behandlung einer Schmelze von Phenol und Schwefelsäure allein (ohne Glycerin) erhalten wurde. Nachdem ich die Originalmittheilung von C. Reichl[1]) über die Glycereïne eingesehen habe, glaube ich die Ursache meines Misserfolges darin erblicken zu müssen, dass für das Gelingen der Reaction ganz bestimmte Temperaturverhältnisse einzuhalten sind. Reichl schreibt vor, die betreffende Mischung längere Zeit auf 110 bis 120° zu erhitzen »ohne jedoch diese Temperatur zu überschreiten«. Ich zweifle natürlich durchaus nicht daran, dass es Donath und Mayrhofer gelungen ist auf Grund ihrer eingehenden Beschäftigung mit diesem Gegenstand und ihrer dabei erworbenen besonderen Uebung die Temperatur auch beim Erhitzen über freiem Feuer jedesmal richtig zu treffen, habe aber selbst derartige Erfolge nicht erzielen können und glaube deshalb das Verfahren nicht empfehlen zu sollen. Uebrigens geben auch Donath und Mayrhofer

[1]) Dingler's polyt. Journ. **235**, 232 (1880).

an, dass die Reaction durch die Gegenwart relativ geringer Mengen fremder organischer Substanzen beeinträchtigt wird.

Das bestfundirte Verfahren zum qualitativen Nachweis des Glycerins beruht auf seiner Ueberführung in Acroleïn durch Wasserabspaltung. Gewöhnlich wird empfohlen [1]), die zu prüfende Substanz in Mischung mit Kaliumbisulfat zu erhitzen und sich durch den Geruch zu überzeugen, ob Acroleïndämpfe entweichen. Ich kann den Nachweis in dieser Form nicht für sicher halten. Einmal entweichen hierbei in erheblicher Menge Dämpfe von Schwefelsäure und schwefliger Säure, dann aber entstehen auch Verbrennungsproducte der organischen Substanzen. Sie alle afficiren sowohl das Geruchsorgan wie sie auch die Augen zu Thränen reizen, und man kann gegebenenfalls meist nicht sicher behaupten, ob das, was diese unangenehmen Wirkungen hervorbrachte, nun Acroleïn war oder etwas anderes.

Ich hielt es deshalb für nöthig von dieser Versuchsanordnung abzugehen und das entstehende Acroleïn zu isoliren.[2]) Das gelang in folgender Art, die beispielsweise erlaubt, die wenigen Decigramme Glycerin, welche man bei einer Weinanalyse erhält, mit Sicherheit zu identificiren. Die Substanz wird in dem Gläschen, in welchem man sie zuvor zur Wägung gebracht hat, mit etwa dem doppelten Gewichte fein gepulvertem Kaliumbisulfat mit Hülfe eines Glasstabes innig gemischt. Auf das Gläschen setzt man nunmehr einen durchbohrten Kork, durch dessen Bohrung man das kürzere Ende eines heberartig gebogenen Glasrohres eben hindurch gesteckt hat. Der andere etwa 20 *cm* lange Schenkel des Rohres wird in ein Reagensglas eingeführt, welches seinerseits in einer Kältemischung steckt. Nunmehr erwärmt man das Gläschen auf dem Sandbade bis sein Inhalt lebhaft aufschäumt und die entweichenden Dämpfe im gekühlten Reagensglas sich zu einigen Tropfen condensirt haben. War Glycerin zugegen, so muss dieses Condensat d e u t l i c h nach Acroleïn riechen, und man kann den Nachweis noch verschärfen, indem man den Inhalt des Reagensglases der Silberspiegelreaction unterwirft. Man setzt einige Tropfen einer Auflösung von 3 *g* Silbernitrat in 30 *g* Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,923 hinzu, der man zuvor eine Auflösung von 3 *g* Aetznatron in 30 *g* Wasser

[1]) B e n e d i k t - U l z e r. Analyse der Fette. 3. Aufl. 1897, S. 32.

[2]) Aehnliches erstrebte auch C. A. K o h n , diese Zeitschrift **30**, 619 (1891), doch versagt dessen Vorschrift, seinen eigenen Angaben nach, in vielen Fällen.

zugefügt hatte.[1]) Die Spiegelbildung muss bereits in der Kälte eintreten.

Diese Methode ist dem Verfahren nachgebildet, dessen sich E. Fischer und J. Tafel[2]) zur Darstellung des Acroleïns im Grossen bedienten. Es ist für den vorliegenden Zweck überflüssig in die Vorlage (das Reagensglas) etwas Chlorcalcium zu bringen, wie das früher L. Aronstein[3]) gethan hatte; dasselbe würde hier nur die Anstellung der Silberspiegelreaction stören.

Nach diesem Verfahren, von dessen Zuverlässigkeit ich mich eingehend überzeugte, konnte ich in den aus den 6 Cichorienkaffeemustern abgeschiedenen »Rohglycerinen« kein Glycerin entdecken. Es liegt also hier der bemerkenswerthe Fall vor, dass im Cichorienkaffee Substanzen enthalten sind, die in Beziehung auf ihre Löslichkeit in Alkohol und Aetheralkohol qualitativ mit Glycerin übereinstimmen, die — wie Glycerin — beim Oxydiren mit Permanganat in alkalischer Lösung wenigstens partiell eine Säure liefern, welche ein schwer lösliches Kalksalz bildet (also wahrscheinlich Oxalsäure), und die dennoch kein Glycerin sind. Das mahnt zur Vorsicht in ähnlichen Fällen und zur Benutzung der oben von mir beschriebenen Reaction!

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber die Spectren der Metalloide hat A. de Grammont[4]) seine Versuche fortgesetzt. Die neuen Experimente sind mit den geschmolzenen Salzen des Siliciums, sowie mit Silicium selbst, ausgeführt. Siliciumkrystalle wurden als Pole direct in einer Wasserstoffatmosphäre unter Benutzung starker Inductionsfunken untersucht. Diese Versuche wurden

---

1) Vergl. B. Tollens, diese Zeitschrift **22**, 260 (1883).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 3388 (1887).

3) Liebig's Annalen der Chemie. **3**. Supplementband, S. 180 (1864/5).

4) Comptes rendus **124**, 192; vergl. hierzu diese Zeitschrift **35**, 551 (1896) u. **36**, 382 (1897).

ausgeführt, weil beim Schmelzen der Salze auf einem Platinspatel das Spectrum des Platins, sowie der Luft, Linien zeigt, die in Bezug auf Erkennung des Siliciums leicht einen Irrthum herbei führen können, da sie sich in unmittelbarer Nähe charakteristischer Siliciumlinien befinden. Letztere sind jedoch viel heller und für den Geübten leicht zu erkennen.

Von den Salzen des Siliciums eignete sich ganz besonders das Kieselfluorkalium zur spectroskopischen Prüfung. Zinksalze bestreut man zweckmässig vor ihrer Verwendung mit kohlensaurem Natron oder schmilzt sie mit genanntem Salz zusammen. Natürlich vorkommende Silicate werden zweckmässig wie die Zinksalze geprüft, charakteristisch sind die Linien Si α und Si γ.

Bezüglich der Einzelheiten der de Grammont'schen Arbeit muss ich auf das Original verweisen.

Ein Spectrophotometer mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar beschreibt H. Krüss.[1]) Die Vorrichtung hat den Zweck sowohl die Gesammthelligkeit zweier Lichtquellen mit einander zu vergleichen, als auch nach einer einfachen Verschiebung bestimmter Apparatentheile

Fig. 5.

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde 18, 12.

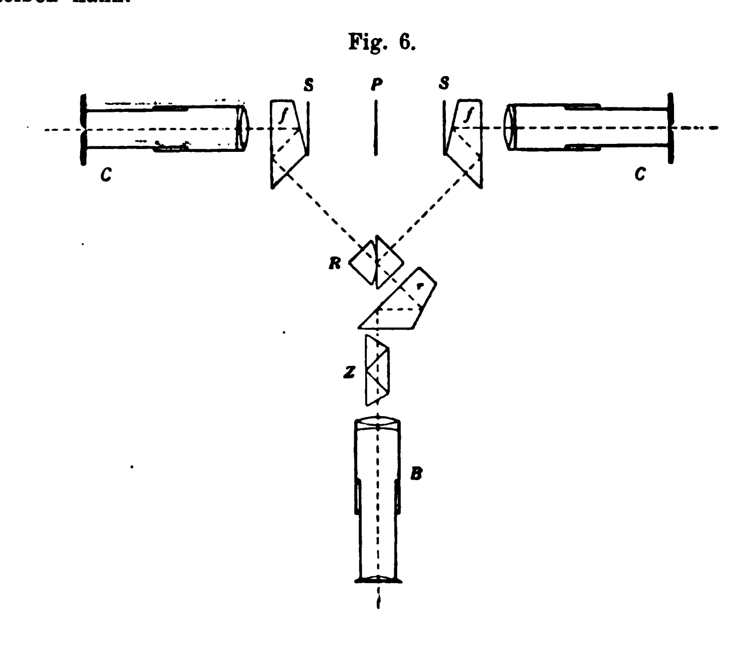
die Helligkeit einzelner Spectralregionen beider Lichtquellen zu messen. Es dient also als allgemeines Photometer und als Spectrophotometer.

Dabei ist seine Einrichtung derart, dass es auf einer gewöhnlichen Photometerbank aufgesetzt und zwischen beiden Lichtquellen hin- und hergeschoben werden kann.

Ohne auf eine detaillirtere Beschreibung einzugehen, sei hier nur kurz mit Hülfe der Figuren 5 und 6 das Princip erläutert.

Die Abbildungen veranschaulichen einen Photometerkopf nach Lummer und Brodhun. Der Schirm P wird bei der Benutzung des Instrumentes als gewöhnliches Photometer (Fig. 5) von den beiden Lichtquellen beleuchtet, und die von den Schirmseiten ausgehenden Strahlen werden durch die Spiegel S auf das Lummer-Brodhun'sche Prismenpaar R gelenkt, von diesem durchgelassen, beziehungsweise gespiegelt, treten in das Reflexionsprisma r und werden hier um 45° abgelenkt, so dass sie wieder in die Ebene des Photometerschirmes fallen. Es wird in Folge dessen das Ocular, durch das man die Felder des Prismas R beobachtet, sich in der Achse des Photometerkopfes befinden, so dass bei Drehung desselben um 180° das Auge des Beobachters in derselben Lage verbleiben kann.

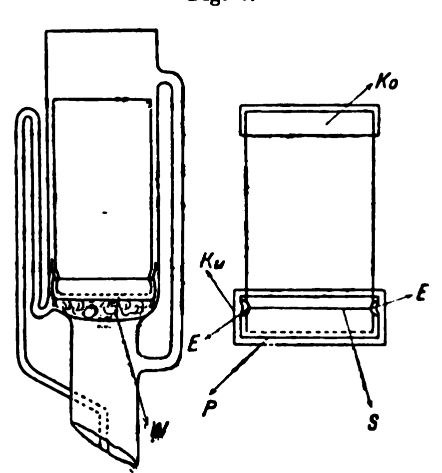
Fig. 6.



Zur Benutzung als Spectrophotometer sind nun mit den Spiegeln S noch die Reflexionsprismen f und die mit Spalten versehenen Collimatorrohre C fest verbunden. Das Ganze kann nach dem Photometerschirm hin so verschoben werden, dass die Achse der Collimatorrohre mit dem Mittelpunkt des Schirmes P in eine Linie fällt, wie es in Figur 6 dargestellt ist. Der Strahlengang ist dann so, dass das Licht nicht auf den Schirm P und die Spiegel S auftrifft, sondern durch die Spalten der Collimatorrohre C und dann durch die Reflexionsprismen f um 45° abgelenkt wird. Es geht dann durch das Lummer-Brodhun'sche Prismenpaar, wird durch r wieder in die Ebene des Photometerschirmes gelenkt und geht dann durch das jetzt eingeschaltete dreifache Prisma z mit gerader Durchsicht, welches die spectrale Zerlegung des Lichtes bewirkt.

Ueber eine neue Vorrichtung für analytische Bestimmungen im Soxhlet'schen Extractor berichtet S. Robertson.[1]) Der Verfasser verwendet statt der sonst vielfach benutzten Papierhülsen den in Figur 7

Fig. 7.



abgebildeten, oben offenen, unten mit Siebboden versehenen Glascylinder, dessen unterer Theil bei E eine Einschnürung besitzt und also die Möglichkeit gibt, mittelst Bindfaden ein Filter so festzubinden, dass dasselbe einen unteren porösen Boden bildet. Die Kappen ko und ku

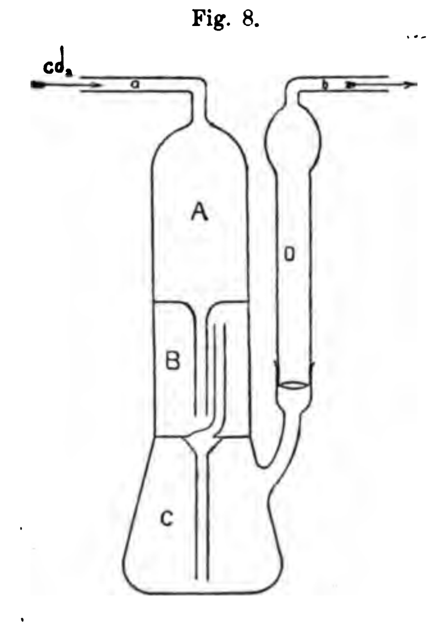
[1]) Archiv f. Hygiene 30, 318; vom Verfasser eingesandt.

werden nur während des Wägens und Trocknens benutzt. Um dem Papierstreifen während der Extraction eine weiche Unterlage zu geben, bringt man etwas entfettete Baumwolle in den Extractor.

Der Apparat bietet sehr wesentliche Vortheile gegenüber anderen Vorrichtungen. Das Gefässchen wird nämlich mit der Substanz vor und nach der Extraction nach vollkommener Trocknung gewogen. Geht man von ganz trockener Substanz aus, so erfährt man mittelst dieser neuen Methode 1) die Menge des nicht extrahirbaren Theiles der Substanz, der dann weiter verwendet werden kann und 2) indirect die Menge des extrahirten Fettes etc. aus den Gewichtsdifferenzen der beiden Wägungen. Diese Art, die extrahirbaren Bestandtheile zu ermitteln, schliesst einige beim Wägen des Fettes nie zu vermeidende Fehlerquellen wie zum Beispiel unvollkommenes Trocknen, Verseifung der Oele durch Wasser, welches dem Aether wohl immer anhaften dürfte etc., ganz aus.[1])

Einen sehr handlichen Kaliapparat zur Benutzung bei Elementaranalysen beschreibt M. Gomberg.[2]) In Figur 8 ist der Absorptionsapparat abgebildet, und zwar in ungefähr halber natürlicher Grösse. A, B und C sind drei Kammern, welche durch die drei verticalen Röhrchen unter einander communiciren, D ist ein mit festem Kalihydrat oder Natronkalk zu füllendes Ansatzrohr, das leicht aus dem Hauptapparat herausgenommen werden kann. Die Füllung des Apparats mit Kalilauge geschieht durch Einsaugen bei a, und zwar so weit, dass A nicht gefüllt ist; dieser Theil soll leer bleiben, um bei einem etwaigen Zurücksteigen der Lauge diese ganz aufnehmen zu können.

Fig. 8.



Der Apparat lässt sich leicht handhaben und bequem aufstellen,

1) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **37**, 388 (1898).

2) The Journal of the American chemical Society **18**, 941.

ıe hinsichtlich seiner Absorptionsfähigkeit gegen andere Vorrichtungen ·ückzustehen.

F. Anderlini[1]) empfiehlt statt des gewöhnlichen Geissler'schen liapparates eine Vorrichtung, die aus einer auf einem Fusse stehenden ıskugel besteht, in deren Innerem sich drei kleine Kugeln eine über · anderen befinden.[2])

Ueber die Löslichkeit des Bleis in Ammoniak macht H. Ende- ·nn[3]) Mittheilungen. Der Verfasser hat seine Versuche in Folge ı Analysendifferenzen bei Bestimmung des Bleis in einer organischen ıre unternommen. Er führte die Bestimmung in dem nach dem Ver- ınnen der Säure erhaltenen Rückstand aus, während in einem anderen boratorium das Blei nach dem Uebersättigen mit Ammoniak als ıwefelblei gefällt und auf diese Weise stets zu hohe Resultate unden wurden. Wie sich herausstellte enthielt das verwendete ımoniak Blei, welches wahrscheinlich aus den Fabrikationsgefässen genommen worden war. Endemann räth deshalb zur Vorsicht, ciell in solchen Fällen wo ammoniakhaltiges Wasser, respective ımoniumcarbonat enthaltendes Wasser, mit Aetzkalk enthärtet wird, l durch einen Ueberschuss an letzterem sich Ammoniak entwickelt, l Bleigefässe, Löthstellen etc. ernstlich angegriffen werden können. ıs nun die Versuche Endemanns betrifft, so constatirte derselbe, s Bleioxyd nicht angegriffen oder gelöst wird, wenn es mit Ammoniak Berührung gebracht wird.

Bleimetall wird stärker von verdünntem als von concentrirtem ımoniak angegriffen und bedeckt sich in beiden Fällen mit einem ɔerzug, der bei starkem Ammoniak orange bis rostbraun gefärbt bei schwachem Ammoniak aber eine weissliche Farbe besitzt. ıs schwache Ammoniaklösungen das Blei stärker angreifen wie con- trirte Lösungen glaubt der Verfasser damit erklären zu können, s Luft bei verdünnten Lösungen eher Zugang hat und oxydirend ·kt, während starke Ammoniaklösungen wegen ihres grossen Expan- ısbestrebens keine Luft oder nur minimale Mengen eintreten lassen,

---

[1]) Gazetta chimica italiana **24**, 150; durch Journ. of the chemical :iety **66**, II, 379.

[2]) Von demselben Verfasser sind noch ein Chlorcalciumrohr, ein Fractionir- ɔarat und ein Scheidetrichter vorgeschlagen worden, auf die ich nur hin- isen kann.

[3]) American chemical Journal **19**, 890.

die Niederschläge enthalten nur wenig Ammoniak und scheinen Hydroxyde zu sein, das gelöste Blei glaubt Endemann aber als ein Suboxyd ansehen zu müssen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur titrimetrischen Bestimmung einiger Metallsulfide benutzt Jos. Hanus[1]) das von Fr. Mohr[2]) zur Ermittelung des Schwefelwasserstoffs angegebene Verfahren, nach welchem der Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Eisenoxydsalz zersetzt und das gebildete Eisenoxydul durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt wird. Schon Mohr erwähnt die Anwendung dieser Reaction auf die Sulfide des Zinns, Cadmiums und Kupfers, während Hanus dieselbe nun auf Grund seiner Versuche zur Bestimmung des Antimons, Bleis und Wismuths empfiehlt. Man hat sich hierbei zu vergegenwärtigen, dass die Oxydation der Sulfide der genannten Metalle durch Ferrisulfat im Sinne der folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$Sb_2S_3 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O = 2\,H_3SbO_4 + 10\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 + S_3,$$

$$PbS + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2\,FeSO_4 + S,$$

$$Bi_2S_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6\,FeSO_4 + S_3.$$

Bei der Bestimmung des Antimons wird das abfiltrirte und ausgewaschene Antimontrisulfid in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von überschüssigem, pulverigem Ferrisulfat 15 Minuten gekocht. Nach genügender Abkühlung fügt man so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung übergeht. Die Flüssigkeit wird nun in einen 200 *cc* fassenden Messkolben gebracht, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtrirt und von der so erhaltenen Flüssigkeit werden 100 *cc* zur Titration mit Permanganatlösung (1 *g* $KMnO_4$ auf 1 *l* Wasser) abgemessen.

Diese Methode gestattet das Antimon auch in einem Gemenge von Trisulfid und Schwefel zu bestimmen, da der abgeschiedene Schwefel keinerlei Einfluss ausübt. Dagegen erhält man zu niedrige Resultate, wenn die Menge der angewandten Schwefelsäure zur Auflösung des

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **17**, 111 (1898).

2) Fr. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, V. Aufl., S. 211.

Niederschlags nicht hinreicht, oder wenn der Niederschlag längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, da die hierbei sich bildenden Oxysulfide von Ferrisulfat nicht zersetzt werden. Die richtigsten Resultate werden bei Anwendung von etwa 0,2—0,3 *g* Antimontrisulfid erhalten, und es genügen bei dieser Menge zur Auflösung des Niederschlags etwa 15 *cc* concentrirte Schwefelsäure. Die mit reinem Brechweinstein ausgeführten Versuche lieferten sehr zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Methode bewährt sich auch bei der Bestimmung des Bleis. Bei Anwendung von etwa 0,3 *g* Bleisulfid und überschüssigem Ferrisulfat wurde in der gleichen Weise verfahren wie bei der Antimonbestimmung; grössere Mengen von Bleisulfid lassen sich jedoch auch bei längerem Kochen nicht immer vollständig in Sulfat überführen.

Ebenso liessen sich bei gleicher Arbeitsweise bei der Bestimmung des Wismuths günstige Resultate erzielen, dagegen ist die Methode zur genauen Bestimmung des Kupfers nicht geeignet. Quecksilbersulfid und Arsentrisulfid wurden selbst bei andauernder Einwirkung von Ferrisulfat nur unbedeutend oxydirt.

Ueber die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium hat L. M. Dennis[1]) im Anschluss an seine frühere, in Gemeinschaft mit F. L. Kortright ausgeführte Arbeit[2]) weitere Versuche angestellt und nunmehr bewiesen, dass der aus einer neutralen Lösung der seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium erhaltene Niederschlag thatsächlich Thoriumhydroxyd ist.

Zur Herstellung der Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium wurde eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure sorgfältig mit reinem Kalihydrat neutralisirt und dann ein Ueberschuss der Säure hinzugefügt, so dass die Lösung deutlich sauer war. Dieselbe enthielt etwa 3,2 *g* stickstoffwasserstoffsaures Kalium im Liter.

Wird eine neutrale Thoriumlösung mit einigen Cubikcentimetern von diesem Reagens versetzt und eine Minute lang zum Kochen erhitzt, so bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag, während der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auftritt. Der Niederschlag, welcher sich

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 412 (1897); vom Verfasser eingesandt.

2) Diese Zeitschrift **34**, 82 (1895).

rasch absetzt, kann durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und nach dem Glühen als Thorerde gewogen werden.

Die Abscheidung der Thorerde ist vollständig und erfolgt als Hydroxyd nach der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4KN_3 + 4H_2O = Th(OH)_4 + 4KNO_3 + 4HN_3.$$

Dennis hat dies dadurch bewiesen, dass er im Filtrate des Niederschlags und in den beim Kochen sich entwickelnden Dämpfen die Stickstoffwasserstoffsäure bestimmte und nahezu die gesammte Menge wiederfand, welche als Kaliumsalz in Anwendung gekommen war. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde hierbei mit Silbernitrat gefällt, beziehungsweise in neutraler Silbernitratlösung aufgefangen, der Niederschlag durch Decantation mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Waschwasser durch ein dichtes Filter filtrirt. Nach dem Verschwinden der Silberreaction wurde der Trichter mit dem Filter auf den Kolben gesetzt, welcher die Hauptmenge des Niederschlags enthielt, und das auf dem Filter befindliche stickstoffwasserstoffsaure Silber in heisser, verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Filter wurde mit Wasser ausgewaschen, der Inhalt des Kolbens bis zur vollständigen Lösung des Silbers gekocht, das letztere hierauf mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen.

Der Verfasser benutzte die Reaction weiter mit bestem Erfolg zur Trennung des Thoriums vom Lanthan. Hierbei wurden 15 *cc* einer Lanthanchloridlösung (0,0646 *g* Lanthan) und 15 *cc* einer Thoriumchloridlösung (0,0781 *g* Thorium) in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 25 *cc* der obigen Lösung von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium versetzt und die Lösung eine Minute lang gekocht. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und geglüht. Dem Filtrat wurden nochmals 5 *cc* von dem genannten Reagens zugefügt und zwei Minuten gekocht, ohne dass sich ein weiterer Niederschlag bildete. Das Lanthan konnte alsdann mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen werden.

Hierauf wurde ein Gemisch der seltenen Erden aus brasilianischem Monazit dadurch von Thorium befreit, dass man die Oxalate wiederholt mit einer concentrirten Ammoniumoxalatlösung digerirte. Die zurückbleibenden Oxalate wurden sodann in die Chloride übergeführt und die letzteren in Wasser gelöst. Die Lösung gab beim Kochen mit stickstoffwasserstoffsaurem Kalium nur einen geringen Niederschlag, der ab-

filtrirt wurde. Die nun thorfreie Lösung wurde, nachdem ihr Gehalt an Cer, Lanthan, Didym etc. durch Fällen mit Ammoniak bestimmt worden war, zu den weiteren Trennungsversuchen benutzt.

Es wurden hierbei abgemessene Mengen dieser Lösung, entsprechend 0,033 bis 0,83 *g* Cer-, Lanthan- und Didymoxyden, mit wechselnden Mengen einer Thoriumlösung (0,13 bis 0,053 *g* Thorium) versetzt und die Fällung des Thoriums wie bei der Trennung vom Lanthan und stets unter Verwendung eines Ueberschusses von stickstoffwasserstoffsaurem Kalium vorgenommen.

Nach den mitgetheilten Analysenresultaten hat sich die Bestimmung des Thoriums in allen Fällen als genau erwiesen und das verschiedene Verhältniss von Thorium zu den anderen Erden beeinflusste die Schärfe der Trennung nicht.

Das stickstoffwasserstoffsaure Kalium lässt sich demnach sowohl zur qualitativen Entdeckung, als auch zur quantitativen Bestimmung des Thoriums allein oder in Gegenwart der anderen seltenen Erden mit Vortheil benutzen.

Zur jodometrischen Bestimmung des Tellurs kann man nach einem Vorschlage von James F. Norris und Henry Fay[1]) die tellurige Säure mit Kaliumpermanganat oxydiren und den Ueberschuss des letzteren dadurch zurückbestimmen, dass man nach der Behandlung mit Jodkalium und Schwefelsäure das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titrirt. Nach B. Brauner[2]), welcher bereits mehrere titrimetrische Methoden für die Bestimmung des Tellurs empfohlen hat, vollzieht sich die Oxydation der tellurigen Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach der folgenden Gleichung:

$$1.\quad 2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3.$$

Das Mangandioxyd wird hierbei nicht gefällt, sondern bleibt, vielleicht in Verbindung mit Tellursäure, gelöst. Wird diese Lösung mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt, so erfolgt die Umsetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$2.\quad 2\,MnO_2 + 4\,KJ + 4\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 4\,H_2O + 4\,J.$$

Ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat reagirt dagegen mit Jodkalium und Schwefelsäure in folgender Weise:

$$3.\quad 2\,KMnO_4 + 10\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O + 10\,J.$$

1) American Chemical Journal **20**, 278 (1898).

2) Diese Zeitschrift **30**, 707 (1891).

Wie aus den Gleichungen 1. und 2. hervorgeht, werden durch 2 Molecüle Kaliumpermanganat bei Gegenwart von telluriger Säure 4 Atome Jod frei, während nach der Gleichung 3. dieselbe Menge Kaliumpermanganat 10 Atome Jod in Freiheit setzt. Es ergibt sich somit eine Differenz von 6 Atomen Jod, welche 3 Molecülen telluriger Säure entspricht. Man hat demnach von derjenigen Menge Jod, beziehungsweise Natriumthiosulfat, welche dem in Anwendung gebrachten Kaliumpermanganat nach der Gleichung 3. entspricht, diejenige Menge in Abzug zu bringen, welche bei der Titration in Gegenwart der tellurigen Säure verbraucht wurde, und kann nun aus der sich ergebenden Differenz nach dem obigen Verhältniss die vorhandene tellurige Säure berechnen.

Die Methode, welche auch bei Gegenwart von Haloidsalzen ausgeführt werden kann, erfordert die Beachtung folgender Vorsichtsmaassregeln: Die Oxydation ist unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkali vorzunehmen, und die Lösung muss vor dem Ansäuern mit einer genügenden Menge kalten Wassers verdünnt werden, damit keine Reduction der Tellursäure durch Jodwasserstoffsäure stattfindet.

Die zu verwendende $^1/_{10}$ Normallösung von Natriumthiosulfat ist auf reines Jod einzustellen und der Wirkungswerth der Permanganatlösung (7 *g* $KMnO_4$ auf 1 *l* Wasser) in folgender Weise zu bestimmen: 20 *cc* der Permanganatlösung werden nach dem Verdünnen mit 400 *cc* Eiswasser mit 10 *cc* einer Jodkaliumlösung (2 *g* KJ) und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung klar erscheint. Das frei gewordene Jod wird sodann mit der Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Bei Ausführung einer Bestimmung versetzt man die zu prüfende Lösung, welche das gesammte Tellur als tellurige Säure enthält, zunächst mit 20 *cc* 10 procentiger Natronlauge und fügt von der Permanganatlösung so lange hinzu, bis der Meniscus der braunen Flüssigkeit eine tief dunkle Farbe zeigt. Alsdann verdünnt man mit Eiswasser, behandelt mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure und titrirt wie oben mit Natriumthiosulfat.

Die Verfasser erzielten bei Versuchen mit reinem Tellurdioxyd und bei der Analyse des Doppelbromids von Tellur und Kalium gleich günstige Resultate.

Wie die Verfasser durch besondere Versuche bewiesen haben, erscheint die Methode auch zur Bestimmung des Selens geeignet.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Einwirkung von Tannin, Gallussäure und gewissen aromatischen Verbindungen auf einige Alkaloide und substituirte Harnstoffe berichtet Oechsner de Coninck[1]).

Trockenes Tannin erzeugt in einer alkoholischen Lösung von Pyridin (1 *cc* absoluter Alkohol, 1 *cc* Pyridin) keine Fällung: es löst sich zum Theil. Eine alkoholische Lösung von Tannin erzeugt auch keinen Niederschlag, fügt man dagegen allmählich Wasser hinzu, so findet vollständige Fällung statt.

Mit Piperidin in alkoholischer Lösung, liefert trockenes Tannin eine smaragdgrüne Färbung. Die alkoholische Lösung des Tannins erzeugt dagegen mit der alkoholischen Piperidinlösung sofort eine Fällung. Es kann dieses zur Unterscheidung von Pyridin und Piperidin dienen.

Eine ätherische Pyridinlösung (1:1) liefert weder mit trockenem Tannin noch mit einer ätherischen Tanninlösung eine Fällung. Diese wird erst durch Wasserzusatz hervorgerufen.

Piperidin liefert in ätherischer Lösung mit ätherischer Tanninlösung einen Niederschlag.

Zur Unterscheidung von Pyridin und Piperidin können auch folgende Reactionen dienen:

Verdünnt man einige Tropfen Pyridin mit 150 *cc* Wasser und fügt hierzu einige Tropfen einer frisch bereiteten concentrirten Gallussäurelösung, so entsteht weder eine Fällung noch eine Färbung. Mit Piperidin erhält man unter den gleichen Bedingungen sofort eine schwache Rosafärbung, die stärker wird, um dann in Gelb überzugehen.

Mit Pyrogallol liefert unter gleichen Verhältnissen Pyridin eine langsam auftretende schwache Gelbfärbung, während mit Piperidin sofort eine Gelbfärbung erzeugt wird, die rasch in Braun bis Dunkelbraun umschlägt.

Eine Auflösung von einigen Tropfen Pyridin in 50 *cc* Wasser bleibt mit einigen Kryställchen von Brenzcatechin unverändert;

---

1) Comptes rendus **124**, 562 und 773.

mit Piperidin dagegen wird zuerst eine violette in Rosa und dann rasch in Gelb übergehende Färbung erzeugt.

Hydrochinon liefert unter gleichen Bedingungen nur mit Piperidin eine gelbe bis dunkelbraune Färbung.

Resorcin, Phloroglucin und Orcin erzeugen mit den wässerigen Lösungen beider Basen keine Reaction.

Für Methyl-, Benzyl-, Phenyl-, Diphenyl- und Diphenyl-Sulfo-Harnstoff konnte Verfasser zeigen, dass Tannin weder in wässeriger noch in alkoholischer oder ätherischer Lösung Fällungen oder Färbungen liefert.

Trockenes Tannin gibt mit reinem Nicotin keine Fällung, bei längerem Stehen an der Luft bildet sich eine orangerothe Färbung. Alkoholische und ätherische Lösungen von Nicotin erzeugen mit trockenem Tannin keine Fällung, dasselbe löst sich theilweise und die Lösung nimmt bei Luftzutritt eine orangerosa Färbung an.

Alkoholische und ätherische Lösungen derselben Base werden dagegen durch die entsprechenden Lösungen von Tannin sofort gefällt. Eine wässerige Tanninlösung fällt reines Nicotin sofort.

Wasserfreie Gallussäure wirkt auch nicht auf alkoholische und ätherische Lösungen von Nicotin. Löst man die Base in wenig Wasser und fügt die Gallussäure zu, so tritt nach einiger Zeit, aber rascher als bei Anwendung von Tannin, eine tief orangerosa Färbung auf.

Wässerige Lösungen von Coniin werden durch trockenes Tannin oder Gallussäure tief roth gefärbt. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen der Base werden auch durch die entsprechenden Lösungen von Tannin gefällt. Ebenso fällt wässerige Tanninlösung wasserfreies Coniin.

Im Gegensatz zu dem Verhalten zu Pyridin und Piperidin kann also hier keine Unterscheidung der beiden Basen, Nicotin und Coniin, erfolgen.

Wässerige Lösungen der beiden letzteren Basen werden auch durch Auflösungen von Tannin in Wasser gefällt. Die Verbindung zwischen Tannin und Nicotin ist dagegen bei weitem schwerer löslich als die zwischen Tannin und Coniin. 0,3 *cc* Nicotin werden erst bei einem Gesammtvolumen von 1960 *cc* durch eine 7 procentige Tanninlösung nicht mehr gefällt.

Bei Coniin dagegen wird in einer Auflösung von 0,1 *cc* in 175 *cc* Wasser keine Fällung mehr erzielt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber Stickstoffbestimmung. Die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln behandelt ein Referat von A. Devarda[1]. Der Verfasser bespricht in demselben die jetzt in der Praxis eingebürgerten gebräuchlichsten Methoden für die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, insbesondere bei Anwesenheit von Nitraten. Da über dieselben seiner Zeit eingehend in dieser Zeitschrift berichtet worden ist, so kann ich mich auf den nochmaligen Hinweis[2]) beschränken und werde hier nur auf die Angaben Devarda's Bezug nehmen, welche sonstiges Interesse beanspruchen.

Die Ammoniak-Destillation bei Gegenwart von leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen organischen Substanzen geschieht am besten mit den sehr verdünnten (circa 300 *cc*), wässerigen, respective salzsauren Auszügen (nach deren Neutralisation) unter Zusatz eines Ueberschusses von 2 *g* Magnesia.

Um das häufig auftretende lästige Schäumen bei den Aufschlüssen nach Kjeldahl zu vermeiden, erhitzt man die organische Substanz nach Zusatz der Schwefelsäure direct über der freien Gasflamme, bis eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure auftritt, womit dann auch das Schäumen der Masse aufhört.

Für die darauf folgende Ammoniakdestillation kann Devarda die Anwendung von gusseisernen Kolben[3]) empfehlen. Bei Benutzung derselben ist auch ein Zusatz von Schwefelkalium zur Zersetzung der Quecksilberamidverbindungen unnöthig, da diese durch die geringe, aber genügende Wasserstoffentwicklung bewirkt wird. Man verdünnt nach vollendetem Aufschluss mit circa 40 *cc* Wasser, spült die abgekühlte Lösung in den Eisenkolben, gibt 100—120 *cc* Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht (genügend für 20 *cc* concentrirte Schwefelsäure) hinzu und destillirt durch directes Erhitzen des Kolbens mit einer kleinen Bunsen-Flamme. Da so der Kolben nicht mehr als 200—220 *cc* Flüssigkeit enthält, wird auch das Ueberschäumen verhindert.

---

[1]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft d. Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie 1897; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **27**, 515 (1888), **32**, 235 (1893), **33**, 113 u. 610 (1894), **35**, 215 (1896), **36**, 46 (1897).

[3]) Gusseiserne Kolben von circa 500 *cc* Inhalt sind bei Rohrbeck's Nachfolger in Wien für 70 Kreuzer erhältlich.

Bei der vom Verfasser angegebenen Methode [1]) zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs, wendet derselbe jetzt eine Legirung von 59 % Aluminium, 39 % Kupfer und 2 % Zink an. Diese Legirung [2]) wirkt bei Weitem energischer und wird von der Lauge stärker angegriffen als dies bei der früher empfohlenen der Fall war. Man arbeitet wie folgt:

10 *g* Salpeter werden zum Liter gelöst. 50 *cc* dieser Lösung = 0,5 *g* Salpeter bringt man in einen 1000 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, fügt 150 *cc* Wasser, 5 *cc* Alkohol und 20 *cc* Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht hinzu. Man setzt nun 2 *g* der Legirung in Pulverform zu, verbindet mit der Destillationsvorrichtung und verfährt im Uebrigen wie in dem citirten Referate angegeben.

Für die Bestimmung des Salpeters bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden 50 *cc* der wässerigen oder der salzsauren, dann neutralisirten Lösung mit 230—250 *cc* Wasser, 5 *cc* Alkohol, 2—2,5 *g* Legirung und 15 *cc* Kalilauge versetzt, dann wird wie oben verfahren. Die Destillation soll nicht länger als 25 Minuten dauern und der Salpetergehalt der angewandten Lösung nicht mehr als 0,5 *g* betragen.

Die Reduction vollzieht sich hier langsamer, etwa in einer Stunde; dieselbe ist aber trotzdem vollständig. Durch die verdünnte (etwa 0,2 procentige Kalilauge kann auch aus den organischen, stickstoffhaltigen Substanzen kein Ammoniak entwickelt werden.

Einen etwaigen Gehalt der Substanz an Ammoniak bestimmt man durch einfache Destillation ohne Zusatz der Legirung.

Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs bei Gegenwart von Nitraten hat Devarda die Scovell'sche Methode [3]) folgendermaassen modificirt.

0,5 bis 2,0 *g* der zu untersuchenden Substanz (je nach dem Stickstoffgehalt) werden in das Aufschlusskölbchen gebracht und mit 15 *cc* einer 6 procentigen Lösung von Salicylsäure in concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nachdem die Mischung während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit in der Kälte gut geschüttelt worden ist, fügt man nach und nach unter Umschütteln circa 2 *g* Zinkstaub hinzu und dann 0,7 *g* metallisches Quecksilber. Man erhitzt nun den Kolben auf dem Drahtnetze zuerst vorsichtig, dann so lange zum Kochen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

---

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 113 (1894).

[2]) Bei der Firma Lenoir & Forster in Wien erhältlich.

[3]) Diese Zeitschrift **28**, 625 (1889).

Eben so gut eignet sich die von Schenke[1]) angegebene Combination der Methoden Ulsch-Kjeldahl, sowie die der Methoden Devarda-Kjeldahl.

Nach dem Verfasser bietet die von ihm angegebene Combination insbesondere Vortheile bei der Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Wassern, Jauchen oder anderen schwer zu trocknenden Substanzen.

Die angewandte Substanz, welche nicht mehr als 0,4 *g* Salpeter enthalten darf, wird in einem 500 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben auf 150 *cc* verdünnt, man fügt 1,5 *g* Legirung und 7—8 *cc* Kalilauge hinzu und bestimmt den Ammoniak- und Salpeterstickstoff. Nach beendeter Destillation werden nach dem Abkühlen 20—25 *cc* concentrirte Schwefelsäure und 0,5 *g* Quecksilber zugesetzt und alsdann wird der Aufschluss nach Kjeldahl vollzogen.

Zu der Bestimmung des Salpeterstickstoffs nach der vereinbarten Vorschrift der »Association of Official Agricultural Chemists«[2]) bemerkt John Fields[3]), dass es bei manchen Materialien fortgesetzter Aufmerksamkeit bedarf, um ein Ueberschäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden. In einigen Fällen trat erst nach 6stündigem Erwärmen das Ende des Schäumens ein. Verdünnt man die durch fortgesetztes stärkeres Erhitzen fast farblos gewordene Flüssigkeit nicht noch warm mit Wasser, so wird häufig das Kaliumsulfat fest und ist dann schwer in Lösung zu bringen.

Diese genannten Uebelstände will der Verfasser durch Anwendung von Schwefelkalium vermeiden.

Das zu untersuchende, Nitrate enthaltende Material wird in einem Aufschlusskölbchen mit 30 *cc* concentrirter Schwefelsäure, welche 1 *g* Salicylsäure enthält, übergossen. Man erwärmt vorsichtig, um die Nitrate zu lösen und das spätere Schäumen zu verhindern. Zu der warmen Lösung fügt man portionenweise nach Umschütteln 6—7 *g* Schwefelkalium hinzu und erhitzt ziemlich rasch zum Kochen. Die Operation ist nach circa einer Stunde beendet ohne dass irgend welche Beobachtung des Verlaufs des Processes erforderlich wäre.

---

1) Diese Zeitschrift **33**, 611 (1894).
2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 215 (1896).
3) Journal of the Americ. Chem. Soc. **18**, 1102.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung der Milchsäure (α-Oxypropionsäure). Bei der Titration wässeriger Lösungen von Milchsäure mit Normallauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator fanden Ferd. Ulzer und H. Seidel[1]), dass man verschiedene Resultate erhält, je nachdem man die Lösung direct kalt mit Normallauge titrirt oder aber zuerst mit überschüssiger Normallauge kocht und dann mit Normalsäure zurücktitrirt. So wurden beispielsweise bei einer als rein bezogenen Milchsäure im ersten Falle 74,05 %, im zweiten dagegen 89,50 % Milchsäure gefunden. Diese Differenz erklärt sich wohl durch einen Gehalt der Milchsäure an laktonartigen Anhydriden, welcher bei der Milchsäure leicht erklärlich ist.

Die Bestimmung mit überschüssigem Alkali, nach Art der Verseifung, muss in starker Verdünnung vorgenommen werden, da die Lösung sich braun färbt. Alkaliblau war als Indicator geeigneter wie Phenolphtaleïn.

Die Versuche der Verfasser, die Milchsäure nach den Angaben von R. Palm[2]) mit Bleiessig und alkoholischem Ammoniak zu fällen, führten zu keinen richtigen Resultaten. Die Verfasser bezeichnen deshalb die Palm'sche Methode als unbrauchbar für die Bestimmung der Milchsäure. Dagegen gelang es den Verfassern, die Milchsäure durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ähnlich dem Benedikt-Zsigmondy'schen Verfahren zur Glycerinbestimmung[3]), in Oxalsäure überzuführen.

$$C_3H_6O_3 + 5O = CO_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O.$$

Man löst 1 *g* Milchsäure in 100 *cc* Wasser, fügt eine concentrirte Auflösung von 3 *g* Kalihydrat zu und lässt eine 5 procentige Kaliumpermanganatlösung so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit eine blauschwarze Färbung bleibend annimmt. Man kocht nun auf, wobei die blauschwarze Färbung erhalten bleiben muss; es scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus. Nach dem Erkalten reducirt man das überschüssige Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit über dem Mangansuperoxyd-Niederschlage farblos erscheint, und kocht noch einmal auf.

---

1) Monatshefte für Chemie **18**, 138.
2) Diese Zeitschrift **22**, 223 (1883).
3) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 587 (1886).

Man filtrirt und kann in dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure mit Calciumacetat fällen oder auch titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmen.

Wendet man schweflige Säure als Reductionsmittel an, so hat man darauf zu achten, dass die Lösung nicht sauer wird. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Oxalsäure durch Glühen des oxalsauren Kalkes gibt keine genauen Resultate, da etwas schwefelsaurer Kalk mit gefällt wird. Man titrirt deshalb den geglühten Niederschlag mit Normalsalzsäure.

Bei derselben Probe Milchsäure, welche beim Titriren die oben erwähnten Ergebnisse lieferte, wurden nach diesem Verfahren 90,13 % Milchsäure gefunden, also annähernd übereinstimmend mit der nach der »Verseifung« gefundenen Zahl.

Für technische Milchsäure, wie sie jetzt vielfach für Färbereizwecke verwandt wird, eignet sich die Methode auch, sobald diese keine Verunreinigungen enthält, welche bei der Oxydation ebenfalls Oxalsäure liefern.

Die Verfasser sind mit der weiteren Untersuchung von technischer Milchsäure noch beschäftigt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Lederfette sind Gegenstand einer ausführlichen Veröffentlichung von W. Schmitz-Dumont[1]). Der Verfasser beschreibt in der Einleitung sehr genau die angewandten Untersuchungsmethoden. Dieselben stimmen fast durchweg mit den in der Fettanalyse auch sonst üblichen Verfahren überein, so dass ich mich hier mit der Hervorhebung nur weniger Punkte begnügen kann.

Zur Wasserbestimmung im Degras und in ähnlichen mit Wasser emulgirten Fettgemischen fand der Verfasser eine von W.

---

1) Dingler's polytechnisches Journal **296**, 210, 233, 259.

Fahrion[1]) angegebene Methode brauchbar. Nach derselben werden 2 bis 3 *g* Fett im schräg stehenden offenen Tiegel so lange vorsichtig mit hin- und herbewegter kleiner Flamme erhitzt, bis keine Wasserdampfbläschen mehr entweichen. Der Punkt, bei welchem alles Wasser entwichen ist, zeigt sich durch ein leichtes Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Uebung sehr genau beobachtet werden. Schmitz-Dumont erhielt auf diese Weise gut übereinstimmende Resultate, die auch mit jenen gut übereinstimmten, welche durch Trocknen des mit Sand vermischten Fettes bei 100° bis zur Gewichtsconstanz erhalten wurden.

Der Verfasser stellte durch Parallelanalysen ferner fest, dass es bei der Bestimmung der Jodzahl in Degras und anderen mit Wasser emulgirten Fetten (deren Wassergehalt bis 20 % betragen kann) nicht erst nöthig sei, das wasserfreie Fett zu isoliren. Doch muss natürlich auf eine sorgfältige Durchmischung der Probe besonderer Werth gelegt werden. Das Wasser durch Erwärmen aus diesen Fetten zu entfernen, ist keinesfalls zulässig, da durch Einwirkung der Hitze Polymerisation der ungesättigten Verbindungen eintritt und dadurch die Jodzahl geändert wird. Will man durchaus das Fett isoliren, so kann das mit Petroläther geschehen.

Zur Bestimmung der Oxyfettsäuren, die namentlich in der Degrasanalyse von Bedeutung ist, benutzt der Verfasser das Verfahren, welches W. Fahrion[2]) für die Untersuchung von Leinölfirniss angab. Er verwendet 10 *g* Degras für jede einzelne Bestimmung.

Schmitz-Dumont theilt zahlreiche Analysen von Lederfetten mit und knüpft daran interessante Mittheilungen über die Verwendung der betreffenden Fette in der Lederindustrie. Soweit sich diese Angaben auf Talg, Pflanzenfette und Thrane beziehen, verweise ich auf das Original. Aus den Analysen der Vaselinproben hebe ich hervor, dass die Jodzahl dieser Präparate von 10,0 bis 19,0 schwankte. Eine Probe Harzöl zeigte eine Jodzahl von 69,3.

Aus den ausführlichen Mittheilungen über Degras hebe ich Folgendes hervor. Degras ist ein Sammelname für Lederschmiermittel sehr verschiedener Zusammensetzung. Der Fabrikation nach lassen sich

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 174.

[2]) Diese Zeitschrift **31**, 227 (1892).

3 Arten unterscheiden: Degras nach französischem Verfahren, Weissgerberdegras und Kunstdegras [1]).

Degras nach französischem Verfahren, als Moëllon, Sämischmoëllon, Moëllon pure im Handel, soll eigentlich nur die wässrige Emulsion des durch den Sämischgerbeprocess oxydirten Thranes sein, wie sie gewonnen wird durch Auspressen der fertig gegerbten und zuvor in Wasser eingelegten Häute. Vielfach werden die abgepressten fertigen Leder nochmals mit Thran getränkt und wieder abgepresst, um eine weitere Degrasmenge zu gewinnen; selbstverständlich sind die Producte dieser zweiten Pressung ärmer an Oxyfettsäuren. Seitdem die im Rückgang befindliche Sämischgerberei den Bedarf an Degras nicht mehr decken kann, wird derselbe in eigenen Fabriken dargestellt, indem geringwerthige Büffel-, Schaf- und Ziegenfelle immer wieder mit Thran getränkt und nach genügend vorgeschrittener Oxydation desselben abgepresst werden. Derartig gewonnener Degras bildet jetzt den Hauptbestandtheil des Handelsartikels.

Ich gebe im Folgenden die Grenzwerthe wieder, welche Schmitz-Dumont bei 15 Analysen von Degras nach französischem Verfahren fand [2]):

Wasser	1,53	bis	30,29	%
Asche	0,03	»	0,70	»
In Petroläther Unlösliches	0,04	»	1,25	»
Fett	69,24	»	97,73	»
Unverseifbare Bestandtheile	0,45	»	14,29	»
Cholesterin	0,32	»	1,86	»
Oxyfettsäuren	0,95	»	16,17	»
Säurezahl (des wasserfreien Fettes)	17,0	bis	119,0	
Verseifungszahl (des wasserfreien Fettes)	170,0	»	215,5	
Jodzahl (des wasserfreien Fettes)	52,8	»	129,0	

Bei der Darstellung des Weissgerberdegras werden die sämischgaren Leder zur Entfernung des Fettüberschusses in lauwarme Pottaschelösung gelegt und dann ausgerungen. Auf Zusatz von Schwefelsäure

---

1) In Amerika bezeichnet man auch das Wollfett als Degras.

2) Von den mitgetheilten 22 Analysen sind diejenigen von 5 Wollfett enthaltenden Proben nicht mit in die obige Zusammenstellung aufgenommen; auch nicht diejenigen zweier Proben mit abnorm hohem Gehalt an unverseifbaren Substanzen (40%) und in Folge dessen sehr niedrigen Verseifungszahlen (86,0, beziehungsweise 99,8).

scheidet die so erhaltene sogenannte Weissbrühe eine schmierige Fettschicht ab, welche nach dem Waschen mit Wasser den Weissgerberdegras darstellt. Er zeichnet sich durch höheren Wassergehalt (20 bis 40 %) und höheren Aschengehalt (3 %) aus und enthält etwa 3 % Seife und Hautreste [1]).

Kunstdegras wird dargestellt, indem man Luft durch erhitzten Thran leitet oder in anderer Weise die Fettsäuren des Thranes partiell oxydirt.

Als Kennzeichen eines guten Degras galt früher allein der Gehalt an Oxyfettsäuren. Es wurde bei 20 % Wasser ein Minimum von 12 % Oxyfettsäuren gefordert. Der Gehalt an letzteren nimmt zu mit der Berührungsdauer zwischen Thran und Leder. Nach Fahrion reichert sich aber mit der längeren Dauer auch der Gehalt an stickstoffhaltigen, dem Leder entstammenden Stoffen an, wodurch der Degras eine syrupöse oder gelatinöse Beschaffenheit erhält und weniger leicht in das Leder eindringt. Dieser, die Güte des Degras herabsetzende Factor ist zu berücksichtigen, ehe auf Grund eines hohen Gehaltes an Oxyfettsäuren die Qualität als vorzüglich anerkannt wird. Ebenso soll ein guter Degras nicht zu reich an freien Fettsäuren und an ungesättigten Verbindungen sein; nach Fahrion ist die oberste Grenze für die Säurezahl des wasserfreien Degras 50 (entsprechend 25 % Oelsäure), für die Jodzahl 100.

In der Praxis wird der reine Degras meist noch mit Talg versetzt. Mit Rücksicht hierauf werden bereits talghaltige Degras von vielen Fabriken in den Handel gebracht. Nach Schmitz-Dumont ist hiergegen nichts einzuwenden, wenn der Talg gut mit dem Degras vermischt ist und sich nicht in Form von Knöllchen darin findet. Ein Zusatz von Mineralöl oder Wollfett ist dagegen als Verfälschung anzusehen. Der Verfasser analysirte 5 Wollfett enthaltende Proben; dieselben zeichneten sich theilweise durch hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandtheilen (bis 33 %) [2]) aus. Geringe Mengen Wollfett können übrigens auf natürlichem Wege in den Degras gelangen durch Verwendung sehr fetthaltiger Schaffelle bei der Fabrikation.

---

1) Vergl. die Analysen von F. Simand: „Der Gerber“ 1890, S. 254.

2) Doch kamen — wie erwähnt — auch von Wollfettfreie Proben mit 40 % Unverseifbarem vor.

Bestimmung der Trockensubstanz im Torf. H. Tryller[1]) hält die von H. Puchner[2]) mitgetheilten auffälligen Versuchsergebnisse auf Grund einleuchtender Erwägungen für unzuverlässig. Eigene Versuche des Verfassers beweisen, dass die Trocknung von 3 *g* Torf im (näher beschriebenen) Luftbade bei 105 ° C. bis zur Gewichtsconstanz trotz der gegentheiligen Behauptung Puchner's Resultate gibt, die untereinander und mit den nach anderen Methoden gefundenen genügend übereinstimmen, gleichgiltig, welche Art von Exsiccatoren verwandt werden. Tryller zeigt ferner, dass die vorübergehenden Gewichtszunahmen, die bei längerem Trocknen auftreten, ebenfalls von der Füllung des Exsiccators unabhängig sind und nicht die Höhe erreichen müssen, die sie bei Puchner's Versuchen erreichten.

Jeder Methode der Trockensubstanzbestimmung im Torf haftet übrigens der Charakter eines conventionellen Verfahrens an, da bereits ein ganz gelindes Entwässern der Moorsubstanz bei gewöhnlicher Temperatur tief greifende Zersetzungen bewirkt. Doch genügt der Praxis ein solches conventionelles Verfahren.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in Oellösungen verfährt Seyda[3]) in folgender Weise:

Etwa 1 *g* des Untersuchungsobjectes wird in einem sogenannten Kjeldahl-Kolben von 300 *g* Inhalt mit 20 *cc* rauchender Salpetersäure aus einem langhalsigen Scheidetrichter zuerst tropfenweise, darauf nach Beendigung der bald eintretenden heftigen Reaction in einem Strahle versetzt; das Reactionsgemisch wird alsdann in ein kaltes Wasserbad gestellt, dasselbe allmählich angewärmt und zuletzt etwa eine Stunde lang im Sieden erhalten. Die Hauptmenge der Salpetersäure wird darauf durch Erhitzen auf freiem Feuer weggekocht, der etwas abgekühlten klaren Flüssigkeit heisses Wasser hinzugefügt, der Kolben-

---

1) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **49**, 145.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 59 (1897).

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 13.

inhalt in eine genügend grosse Platinschale gebracht und zur Trockne verdampft. Der feste, aus freien Fettsäuren bestehende Rückstand wird mit einer warmen Lösung von 3 *g* kohlensaurem Natron und 1 *g* salpetersaurem Kali aufgenommen, die klare Seifenlösung über freiem Feuer eingedampft und der Rückstand verkohlt. Die Kohle wird durch längeres Erhitzen bei mässiger Temperatur, schliesslich unter wiederholtem Zusatz von Salpeter, verbrannt, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure im geringen Ueberschuss gekocht, bis alle Kohlensäure und salpetrige Säure verjagt ist.

Die Phosphorsäure scheidet der Verfasser nach dem sogenannten Molybdänverfahren von Eggertz und Tamm[1]) ab, sammelt den Molybdänniederschlag in einem Gooch'schen Tiegel und trocknet bei 100 ° C.; zur Controle löst er den Molybdänniederschlag in Ammon, fällt mit Magnesiamixtur und wägt schliesslich die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

Ueber die Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochemischem Wege berichtet H. Schoepp[2]).

Das aus den genannten Körpern bestehende Gemisch wird in möglichst wenig concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung nach folgendem systematischen Gange geprüft:

A. Man fügt zu einem Tropfen der Lösung etwas gesättigte Bromnatriumlösung und dann einen Krystall von chlorsaurem Kali. Es entsteht ein amorpher Niederschlag. Nach Verlauf von etwa einer Minute setzt man einen Tropfen 20 procentigen Alkohols hinzu. Es scheiden sich zahlreiche Nadeln ab: Antifebrin.

B. 1. Zu einem Tropfen der Lösung gibt man Jodjodkaliumlösung. Es entsteht ein amorpher Niederschlag, der sofort mit einem Tropfen Wasser aufzunehmen ist. Dabei verwandelt sich der nicht in Wasser lösliche Theil des Niederschlages in krystallinische, braune, vierkantige Blättchen: Exalgin.

2. Eine kleine Menge des trockenen Gemisches bringt man in einen Tropfen concentrirter Jodwasserstoffsäure. Es bilden sich sofort braunrothe, vierkantige oder rautenförmige Blättchen: Exalgin.

3. In einen Tropfen eines Gemisches gesättigter Jodnatriumlösung und Goldchloridwasserstoffsäure bringt man eine kleine Menge der

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 260 (1886).

[2]) Inaugural-Dissertation; durch Pharm. Zeitschr. f. Russland **36**, 79.

trockenen Mischung. Es entstehen braune, vierkantige Blättchen: Exalgin.

C. 1. Zu einem Tropfen der salzsauren Lösung fügt man einen Tropfen 20 procentigen Alkohols und dann einen kleinen Krystall von Kaliumchlorat. Nach einigen Minuten entsteht eine leichte Trübung, aus der sich Krystallrosetten oder Sternchen abscheiden: Phenacetin.

2. Zu einem Tropfen der Lösung fügt man eine kleine Menge einer gesättigten Jodnatriumlösung. Nach einigen Minuten entstehen schöne hellgelbe Nadeln: Phenacetin.

3. In einen Tropfen Jodwasserstoffsäure bringt man etwas von dem trocknen Gemenge. An die dabei nicht zur Auflösung gelangenden Krystalle setzen sich hellgelbe Nadeln an: Phenacetin.

D. 1. Zu einem Tropfen der salzsauren Lösung gibt man wenig gesättigter Kaliumbichromatlösung oder Chromsäure. Nach einigen Minuten scheiden sich zahlreiche, kreuzförmige Krystalle ab, zuweilen erst nach dem Erwärmen: Methacetin.

2. Zu einem Tropfen der Lösung gibt man eine concentrirte Lösung von Ferridcyankalium und legt das Deckglas sofort auf. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus: Methacetin.

3. Zu einem Tropfen der Lösung fügt man gesättigte Bromnatriumlösung und einen Krystall von Kaliumchlorat. Dann legt man das Deckglas auf den Mikroexsiccator. Beim Eintrocknen des Tropfens entstehen zahlreiche kreuzförmige Krystalle: Methacetin.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung des Harnindicans. F. Obermayer[1]) und E. Wang[2]) haben unabhängig von einander das Verfahren von F. Mohr zur Werthbestimmung des Indigos auf den Harn angewandt. Nach Obermayer versetzt man 50 *cc* mit Bleizuckerlösung (1 : 5) ausgefällten Harns (oder bei hohem Indicangehalt eine geringere Harnmenge, die auf 50 *cc* verdünnt wird), in einem Schüttelkölbchen, das etwa 250 *cc*

[1]) Wiener klinische Rundschau 1898, Nr. 34.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **25**, 406.

fasst, mit dem gleichen Volum einer rauchenden Salzsäure, die 0,1—0,2 % Eisenchlorid enthält,[1]) lässt 15 Minuten stehen und schüttelt den gebildeten Farbstoff zunächst mit 25, dann mit je 10 *cc* Chloroform aus, so lange sich dieses noch blau färbt. Die Auszüge lässt man in einer Schale zur Trockne verdampfen, erwärmt dann noch 10 Minuten und übergiesst den Rückstand mit 50 *cc* 45 procentigen Alkohols. Nach 7—10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbad giesst man die röthlichbraune alkoholische Lösung von dem an der Schale festhaftenden reinen Indigblau ab, vertreibt den zurückgebliebenen Alkohol, übergiesst den Rückstand unter Umschwenken mit etwa so viel concentrirter Schwefelsäure (zumeist genügen 5 *cc*), dass die resultirende Lösung ungefähr veilchenblaue Färbung zeigt, und lässt auf dem schwach erhitzten Wasserbad noch 15 Minuten stehen. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit dem doppelten Volum Wasser und bringt die Lösung im Maasscylinder mit 33 procentiger Schwefelsäure auf ein rundes Volum. Bei entsprechender Behandlung mit Alkohol darf die Flüssigkeit nur leicht getrübt sein, andernfalls erhält man kein brauchbares Resultat. 15 *cc* derselben werden im Kölbchen auf 50—80 ° erwärmt und mit Permanganatlösung, welche 0,0256 *g* $K\,Mn\,O_4$ im Liter enthält, versetzt, bis die erst blaue, zuletzt grüne Farbe in's Bräunliche umschlägt. Es sollen dabei nicht weniger als 2 und nicht mehr als 8 *cc* verbraucht werden. Ein Cubikcentimeter der Lösung entspricht nach Obermayer 0,000052 *g* Indigblau.

Das von E. Wang empfohlene Verfahren schliesst sich dem eben beschriebenen in den wesentlichen Punkten an, doch geht Wang von 300 *cc* Harn aus und reinigt den indigohaltigen Chloroformrückstand nicht mit Alkohol, empfiehlt hingegen, die Indigoschwefelsäurelösung, falls sie keinen rein blauen Ton hat, vor dem Titriren absitzen zu lassen und zu filtriren. Für die Berechnung legt er mit O. Miller[2]) die Formel:

$$5\,C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 5\,C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2\,K_2SO_4 + 4\,Mn\,SO_4 + 6\,H_2O$$

zu Grunde von deren Richtigkeit er sich überzeugt hat. Die Permanganatlösung wird auf Oxalsäure gestellt und die Indigblaumenge durch Multiplication des Oxalsäurewerthes ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$) der verbrauchten Lösung mit 1,04 gefunden.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 107 (1891).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, R. 919.

Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in thierischen Geweben. O. Polimanti[1]) fand die Angaben Dormeyer's[2]) betreffend die Unzulänglichkeit der einfachen Fettextraction von Organen im Soxhlet'schen Apparat bestätigt. Schüttelte er jedoch Fleischmehl nach Zufügen von metallischem Quecksilber anhaltend mit Aether, so erhielt er in einem abpipettirten aliquoten Theil dieselben Zahlen, wie nach dem mit künstlicher Verdauung combinirten Verfahren von Pflüger und Dormeyer. J. Nerking[3]) vermochte jedoch diese Angabe nicht zu bestätigen. Auch nach erschöpfendem Ausschütteln war im Fleischmehl mit der Verdauungsmethode noch mehr als ein Drittel des Gesammtfettes nachweisbar.

Ein anderes zur Fettbestimmung in Futtermitteln, Fleisch, Koth etc. geeignetes Verfahren haben L. Liebermann und S. Székely[4]) ausgearbeitet. Man bringt 5 *g* Substanz mit 30 *cc* 50 procentiger Kalilauge (1,54 spec. Gew.) in einen 25 *cm* hohen Kolben, der einen über 3,5 *cm* weiten, an 20 *cm* langen Hals besitzt, bis zur Mitte des Halses etwa 290 *cc* fasst und bei 240 *cc* mit einer Marke versehen ist, lässt eine halbe Stunde lang sieden, versetzt nach dem Abkühlen mit 30 *cc* 90—94 procentigen Alkohols und erwärmt neuerdings 10 Minuten lang. Dann lässt man abkühlen und säuert unter ausgiebiger Kühlung mit 100 *cc* 20 procentiger Schwefelsäure (1,145 spec. Gew.) an. Nach völligem Erkalten versetzt man mit 50 *cc* niedrig siedendem Petroläther, verschliesst mit Kork- oder Kautschukstöpsel und schüttelt, ohne den Stöpsel zu lüften, etwa 30 mal je 10 Secunden lang in Intervallen von 1—2 Minuten tüchtig durch. Man füllt dann mit gesättigter Kochsalzlösung so weit auf, dass die gesammte Flüssigkeit bis zur Mitte des Kolbenhalses reicht, schüttelt neuerlich und lässt an einem kühlen Orte absitzen. Von dem sich oben sammelnden Petroläther hebt man genau 20 *cc* ab und bestimmt darin nach Zufügung von 20 *cc* säurefreien 96 procentigen Alkohols und 1 *cc* einer genau 1 procentigen Phenolphtaleïnlösung den Säuregrad mit alkoholischer $^{1}/_{10}$ Normalkalilösung. Hierauf bringt man die neutrale Flüssigkeit ohne Verlust in ein verschliessbares Trockenglas und bestimmt den Trockenrückstand bei 100 °. Behufs Umrechnung der gefundenen Seife auf Glycerid ist die durch Titration gefundene Alkalimenge durch

1) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **70**, 366.
2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 279 (1897).
3) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **71**, 1.
4) Ebenda **72**, 360.

die entsprechende Quantität Glycerin zu ersetzen. Liebermann und Székely empfehlen die Formel $F = \left(\frac{S - 0{,}01 - (K \times 0{,}00255)}{a}\right) . 250$, worin F den Fettgehalt in Procenten, S die gewogene Menge Kaliseife, K die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge und a das Gewicht des verwandten Substanz bedeuten.

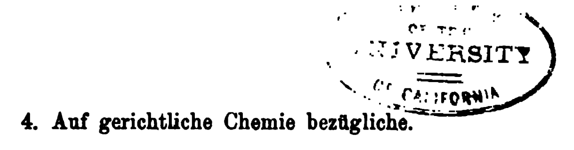
Das Verfahren gab den Verfassern für verschiedene Fettarten, fettreiche Samen, Heu, Mehl, Fleisch und Pferdekoth gute Resultate. In Betreff seiner Brauchbarkeit für die Fettbestimmung in Fleisch und Koth wurde es überdies von F. Tangl und J. Weiser [1]) durch Vergleich mit dem Verfahren von Pflüger und Dormeyer geprüft und diesem gleichwerthig gefunden.

Nachweis von Eiweiss und Albumosen in thierischen Flüssigkeiten. Nach E. Riegler [2]) gibt β-Naphtalinsulfosäure, zu 20—30 Tropfen der 5 procentigen Lösung einer Eiweiss haltenden Flüssigkeit hinzugefügt, eine in der Wärme unlösliche Fällung, noch wahrnehmbar bei einer Verdünnung von 1 : 40000. Auch Albumosen werden durch das Reagens angezeigt, der Niederschlag löst sich aber beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Ebenso stellt Alumnol (das Aluminiumsalz der β-Naphtoldisulfosäure) in angesäuerter Lösung ein brauchbares Eiweissreagens dar.[3]) Riegler benutzt eine Lösung von je 4 *g* Alumnol und Citronensäure in 100 *cc* und setzt 20—30 Tropfen zu 10 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit. Auch hier lässt sich Eiweiss- und Albumosenniederschlag durch die Löslichkeit des letzteren beim Erwärmen unterscheiden.

Bestimmung des Oxyhämoglobins. A. Loewy [4]) kommt in Betreff der Brauchbarkeit des Hämometers in der ihm durch F. Miescher gegebenen Gestalt zu einem minder günstigen Urtheil als E. Veillon. [5]) Er macht namentlich darauf aufmerksam, dass bei stärkerer Beleuchtung höhere Werthe erzielt werden, dass ferner, je weniger Hämoglobin sich in der Kammer findet, um so niedrigere, vom wahren Werth abweichende Zahlen resultiren, sei es, dass dieselben Hämoglobinlösungen bei verschiedener Schichtendicke oder bei verschiedener Verdünnung untersucht werden. Für absolute Hämoglobinbestimmungen bleibt sonach eine

---

1) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie, **72**, 367.
2) Pharm. Centralhalle 1897, S. 379; vom Verfasser eingesandt.
3) Briefliche Mittheilung des Verfassers.
4) Centralbl. f. d. medicinischen Wissenschaften 1898, Nr. 29.
5) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharm. **39**, 385.



genaue Durchprüfung, beziehungsweise Nachaichung, des Apparates auch in seiner verbesserten Form unerlässlich.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Zur quantitativen Bestimmung von Chloroform in Leichentheilen hat Seyda[1]) ein colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, welches auf der für Chloroform charakteristischen Rothfärbung mit Resorcin und Natronlauge beruht.

Zur Ausführung desselben wird ein aliquoter Theil (10 *cc*) des bei der Destillation mit Wasserdampf aus dem Untersuchungsobject erhaltenen Destillates in einem Reagenscylinder mit 2 *cc* Resorcinlösung und 1 *cc* Natronlauge vermischt und in ein auf 80° C. angewärmtes Wasserbad eingestellt.

Gleichzeitig werden mehrere gleich grosse Reagenscylinder mit verschiedenen Mengen einer Chloralhydratlösung von bekanntem Gehalt und mit je 2 *cc* Resorcinlösung und 1 *cc* Natronlauge beschickt, das Volumen durch Verdünnen mit Wasser dem der zu untersuchenden Probe gleich gemacht und ebenfalls in das Wasserbad gestellt.

Nach 10 Minuten entfernt man die Proben aus dem Wasserbade, und nimmt die vergleichende colorimetrische Untersuchung in bekannter Weise vor.

Zur Ausführung der Prüfung sind folgende Flüssigkeiten erforderlich:

1. Chloralhydratlösung. 1,4 *g* reines Chloralhydrat, entsprechend 1 *g* Chloroform, werden in 1 *l* Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 100 *cc* nochmals auf 1 *l* verdünnt; 1 *cc* dieser Flüssigkeit entspricht 0,1 *mg* Chloroform.
2. Resorcin in 10 procentiger wässriger Lösung.
3. Natronlauge, 25 procentige Lösung.

Die Reihenfolge der Reagentien, sowie die Mengen von Resorcin und Lauge müssen unter allen Umständen wie oben angegeben, eingehalten werden.

Was die Farbenintensität anbelangt, so wird zum Beispiel bei einem Gehalte von

1,0 *mg*	$CHCl_3$	die	Lösung	dunkelroth,
0,5 *mg*	«	«	«	rosa,
0,1 *mg*	«	»	«	bräunlich roth.

---

[1]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **8** 333; vom Verfasser eingesandt

Bei 0,1 *mg* liegt die Empfindlichkeitsgrenze des Chloroformnachweises so, dass man Chloroform noch in einer Verdünnung von 1:10000 quantitativ bestimmen kann.

Zum Nachweis des Arsens neben organischen Substanzen empfehlen Ishewsky und Nikitin[1]) die Zerstörung der organischen Substanzen durch Kochen mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kupferoxyd vorzunehmen. Bei diesem Verfahren soll absolut keine Verflüchtigung von Arsen stattfinden, die Zerstörung der organischen Substanzen ist nach einigen Stunden beendigt und die erhaltene Flüssigkeit kann, nach Entfernung etwa vorhandener schwefliger Säure durch Kaliumpermanganat, sofort im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft werden.

Dinkler[2]) bewirkt die Abscheidung des Arsens nach der bekannten Methode von Reinsch[3]) durch Eintauchen eines blanken Kupferbleches in die mit Salzsäure angesäuerte Masse, welche 2 Minuten lang vorsichtig erhitzt wird. Nach dem Erhitzen bleibt das Blech noch 5 Minuten in der Flüssigkeit, wird dann herausgenommen, mit Wasser abgewaschen und vorsichtig getrocknet. Zeigt sich ein dunkler Belag, so wird das Kupferblech in kleine Stückchen zerschnitten, diese werden in eine enge Glasröhre gebracht und hier vorsichtig erhitzt. Bei Anwesenheit von Arsen, respective Arsenkupfer, erscheint im kalten Theil der Röhre ein krystallinisches Sublimat von arseniger Säure, welche leicht unter dem Mikroskop als solche zu erkennen ist. (Ueber den Werth und die Empfindlichkeit dieses Verfahrens vergleiche die diesbezüglichen Versuche von G. Lippert, Journal für prakt. Chemie **81**, 168 (1860); sowie R. Fresenius, qualitative Analyse 16. Auflage, Seite 235.)

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Aluminiums[4]). Bei den Untersuchungen, welche Julius Thomsen über das Atomgewichtsverhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt hat[5]), ist von ihm einerseits das Gewicht des Wasserstoffs ermittelt worden, welches eine bestimmte Menge Aluminium beim Auflösen in Kalilauge entwickelt, andererseits wurde die Menge

---

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland **34**, 580.
2) Pharm. Zeitung 1896, S. 638; durch Pharm. Centralhalle **38**, 88.
3) Journal f. prakt. Chemie **24**, 244 (1841).
4) Zeitschrift f. anorganische Chemie **15**, 447.
5) Auf dieselben werde ich in Kurzem zurückkommen.

Sauerstoff bestimmt, welche zur Verbrennung des in der gleichen Weise entwickelten Wasserstoffs erforderlich ist.

Aus den Resultaten dieser Untersuchungen ergibt sich zugleich das Atomgewicht des Aluminiums, und zwar sowohl auf Wasserstoff als Einheit bezogen, als auch auf Sauerstoff = 16 bezogen, zu 26,810, beziehungsweise zu 27,031.

An diesen Werthen ist jedoch noch eine Correctur anzubringen, da das zu den Versuchen verwendete Aluminium etwas Eisen und Silicium enthielt, und weil das einem Gramm Aluminium entsprechende Gewicht Wasserstoff und Sauerstoff, wie es direct aus den Versuchen hervorgeht, nicht das absolute Gewicht darstellt. Beim Auflösen von Aluminium in Kalilauge findet eine Contraction der Flüssigkeit statt, wodurch das gefundene Gewicht etwas erniedrigt wird.

Diese Umstände üben zwar keinen Einfluss auf das Gewichtsverhältniss von Wasserstoff und Sauerstoff aus, machen sich aber bei dem absoluten Verhältniss zwischen den Gewichten der Gase und dem des Metalles geltend.

Die Feststellung der Grösse der hierdurch bedingten Correctur ist im Original ausführlich beschrieben, nach Einführung derselben in die Berechnung ergibt sich für das Aluminium ein Atomgewichtswerth von **26,770** auf Wasserstoff = 1 bezogen und zu **26,992** auf Sauerstoff = 16 bezogen.

Diese beiden Werthe sind als Resultate directer Bestimmungen aufzufassen, die unabhängig von den Atomgewichten anderer Körper sind und nicht wie gewöhnlich einer aus dem anderen berechnet wurden.

Thomsen glaubt, dass seine Bestimmungen des Atomgewichts des Aluminiums eine grössere Garantie der Genauigkeit der Resultate darbieten, als die älteren Untersuchungen. Betreffs der Einwände, welche der Verfasser gegen die von Mallet im Jahre 1880 veröffentlichte Atomgewichtsbestimmung des Aluminiums [1]) erhebt, muss ich auf das Original verweisen.

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt. Die von Th. W. Richards und A. S. Cushman [2]), beziehungsweise von Th. W. Richards und G. P. Baxter [3]) zur Neubestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt ausgeführten Untersuchungen hält Cl. Winkler [4]) nicht für ganz einwandfrei.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 315 (1882).
2) Diese Zeitschrift **37**, 762 (1898).
3) Diese Zeitschrift **37**, 762 (1898).
4) Zeitschrift für anorg. Chemie **17**, 236 (1898); vom Verfasser eingesandt.

Während Winkler bei seinen letzten Untersuchungen über die Atomgewichte dieser beiden Metalle nach der Jodmethode [1]) für Nickel die Zahl 58,4231 und für Kobalt die Zahl 59,0722, auf Wasserstoff = 1 und Jod = 125,90 bezogen, erhalten hat, haben die Untersuchungen obiger Forscher nicht unbeträchtlich niedrigere Werthe, nämlich 58,25, beziehungsweise 58,55 ergeben.

Zu der Methode, welche zur Erlangung dieser Werthe führte, bemerkt Cl. Winkler, dass es dahingestellt bleiben möge, ob bei der in einer Porzellanröhre vorgenommenen Sublimation der Bromide wirklich keine Verunreinigungen des Sublimats durch Zersetzungsproducte des Porzellans oder seiner Glasur stattfinde.

Die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure, welche bei der Sublimation und dem Trocknen der Bromide erforderlich ist, lässt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass, wenn auch das Erkalten im reinen Stickstoff erfolgte, von dem Bromid doch Bromwasserstoffsäure zurückgehalten werden könne, wodurch natürlich der Bromgehalt zu hoch und in Folge dessen das Atomgewicht des Metalls zu niedrig gefunden würde. Weitere Fehler bedingt das Zurückwägen des ungelöst gebliebenen Nickeloxydes und vor Allem das Abfiltriren des Bromsilbers im Gooch'schen Tiegel unter Zurückwägung der vom Waschwasser mitgerissenen Asbestfasern.

Obgleich Winkler seine oben erwähnten letzten Untersuchungen über Nickel und Kobalt nicht als Präcisionsarbeiten im strengsten Sinne des Wortes betrachtet wissen will, so hält er doch sein dabei befolgtes Verfahren für frei von derartigen Fehlerquellen. Eine geringe Beeinflussung der Resultate könnte zwar durch einen minimalen Wassergehalt des von ihm auf's Sorgfältigste gereinigten Jodes bedingt sein, obwohl die gleichzeitig mit demselben Jodpräparat ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Eisens [2]) für dieses den als richtig anerkannten Mittelwerth lieferte. Winkler bezweifelt, dass die von ihm nach der Jodmethode ermittelten Atomgewichtswerthe für Nickel und Kobalt sich erheblich von der Wahrheit entfernen und hält die Wiederholung dieser Bestimmungen nach seiner Methode mit denkbar reinstem Jod und unter Beobachtung aller zur Erreichung der höchsten Genauigkeit erforderlichen Maassregeln für sehr wünschenswerth.

Besondere Beachtung verdienen die von den amerikanischen Forschern erhaltenen Resultate deshalb. weil sie für das Kobalt ebenfalls einen höheren Werth als für das Nickel lieferten.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 258 und 498 (1895).
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 499 (1895).

Ueber die Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl und das Reductionsvermögen des Rohrzuckers.

Von

Dr. G. Bruhns, Köln.

Im Jahre 1895 hat Kjeldahl in den Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet eine abgeänderte Methode für die Bestimmung der reducirenden Zuckerarten mittelst alkalischer Kupferlösung veröffentlicht, über welche in dieser Zeitschrift **35**, 344 (1896) referirt worden ist.

Die Methode zeichnet sich durch gleichmässige Ausführung bei allen Zuckerarten aus und es soll dadurch nicht allein die Bestimmung mehrerer derselben neben einander ermöglicht, sondern auch namentlich denjenigen Chemikern, welche sich vielfach abwechselnd mit allen diesen Zuckerarten zu beschäftigen haben, die Bereitung verschiedener Fehling'scher Lösungen und die Beobachtung der verschiedenen bisher üblichen Vorschriften, die für jede Zuckerart andere waren, erspart werden.

Ich habe die Methode speciell vom Standpunkte des Zuckerchemikers eingehend geprüft, weil mir an derselben auffiel, dass sie den Einfluss des Rohrzuckers gar nicht berücksichtigt, und bin dabei zu einer Reihe von Erfahrungen gelangt, die auch für weitere Kreise Interesse haben dürften, und die ich daher im Folgenden mittheile.

A. Wiederauflösung des Kupferoxyduls.

Ich setze voraus, dass das genannte Referat über die Kjeldahl'sche Methode in den Händen des Lesers ist und richte mich nach dem Gange desselben. Kjeldahl führt zuerst eine Reihe von Versuchen an, welche den Einfluss der Luft auf die Oberfläche der Mischung von Zuckerlösung und alkalischer Kupferlösung zeigen. Dieser Einfluss soll

sich während des Filtrirens nur in zu vernachlässigendem Grade äussern, während er beim Erhitzen mehr hervortritt. Versuche mit verschiedenen Filtrirzeiten sind nicht angeführt, wiewohl der Autor der bisherigen allgemeinen Annahme direct gegenüber tritt.

Gegen die Versuche Kjeldahls über die Wiederauflösung des Kupferoxyduls während des Erhitzens habe ich vom Standpunkte der jetzt für Invertzucker- u. s. w. Bestimmungen üblichen Meissl-Herzfeld'schen Reductionsmethode Folgendes einzuwenden:

1. Kjeldahl hat den Einfluss der Oberfläche bis zum Betrage von 186 *qcm* geprüft; das entspricht einem Kreisdurchmesser von 15,4 *cm*, und es handelte sich dabei um eine flache Schale. Man wählt aber bei der Meissl-Herzfeld'schen Methode weder Schalen, noch überhaupt Gefässe, in denen die Oberfläche auch nur annähernd so gross sein wird.

2. Kjeldahl hat 20 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, also ist die grosse Oberfläche diese lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, während bei der üblichen Methode nur zwei Minuten gekocht wird (respective bei anderen Zuckerarten vier und sechs Minuten). Da man annehmen kann, dass der Einfluss der Luft proportional der Zeitdauer steigt, so lässt sich voraussehen, dass bei den üblichen Reductionen viel geringere Einflüsse der Luft eintreten.

3. Der Einfluss der Luft auf eine im Wasserbade erwärmte Flüssigkeit mit offener Oberfläche dürfte wohl höher sein als auf eine kochende, welche fortwährend Wasserdampf entwickelt, der die in dem anzuwendenden Kolben enthaltene Luft (wie man durch den Versuch sich überzeugen kann) grossentheils verdrängt, wenn man die Mündung des Kolbens durch einen eingehängten kleinen Trichter lose verschliesst.

Zur Feststellung der nach dem Angeführten zu erwartenden Erscheinungen habe ich folgende Versuche ausgeführt, indem ich die Verhältnisse für die übliche Methode so ungünstig wie möglich wählte. In einem Erlenmeyer'schen Kolben von breiter Form und 600 *cc* Inhalt (einen grösseren wird wohl Niemand zur Analyse wählen!) führte ich mit genau gleichen Lösungen Bestimmungen unter gewöhnlichen Verhältnissen, ferner unter Ueberleitung von Leuchtgas und Wasserstoffgas aus, welche beide zuvor durch Waschen mit stark alkalischer Pyrogallollösung gereinigt waren. Bei dem Leuchtgas war die Entfernung

des Sauerstoffs nicht ganz vollständig, das Wasserstoffgas dagegen war völlig frei davon.

Da die Ausscheidung des Kupferoxyduls schon während der Anwärmezeit der Flüssigkeit recht erheblich ist, so wurde die Dauer derselben durch Anwendung eines einfachen Brenners und dichten Drahtnetzes, sowie der üblichen Asbestpappe mit Ausschnitt von 6,5 *cm* Durchmesser, möglichst verlängert. Die Oberfläche der Flüssigkeit hatte einen Durchmesser von 10,5 *cm*, betrug demnach 86,6 *qcm*.

I. Je 10 *g* reiner weisser Zucker in 50 *cc* Lösung, mit 50 *cc* Fehling'scher Lösung 2 Minuten gekocht, gaben:

Versuch 1: ohne Luftabschluss (mit eingehängtem Trichter), bei einer Anwärmezeit von 6 Minuten **44** *mg* Kupfer.
Versuch 2: nach $^1/_4$ stündigem Ueberleiten von Leuchtgas und $6^1/_2$ Minuten Anwärmezeit . **46** « «
Versuch 3: nach eben so langem Ueberleiten von Wasserstoff und $5^1/_4$ Minuten Anwärmezeit . **45** « «

II. Je 0,16 *g* einer unreinen Dextrose, in 50 *cc* Lösung, mit 50 *cc* Fehling'scher Lösung gaben:

Versuch 4: wie gewöhnlich (5 Minuten Anwärmezeit) **278** *mg* Kupfer,
Versuch 5: mit Leuchtgas (5 Minuten Anwärmezeit) **279** « «
Versuch 6: mit Wasserstoff ($5^1/_2$ Minuten Anwärmezeit) . . . . **282** « «

III. Je 0,24 *g* einer ähnlichen Dextrose gaben:

Versuch 7: wie gewöhnlich ($5^3/_4$ Minuten Anwärmezeit) . . . . **397** « «
Versuch 8: mit Leuchtgas ($5^1/_2$ Minuten Anwärmezeit) . . . . **398,5** « «
Versuch 9: mit Wasserstoff ($5^1/_4$ Minuten Anwärmezeit) . . . . **400** « «

IV. Je 25 *cc* Lösung enthaltend 10 *g* des weissen Zuckers unter I, 25 *cc* enthaltend 0,16 *g* der Dextrose unter II und 50 *cc* Fehling'sche Lösung gaben:

Versuch 10: wie gewöhnlich (6 Minuten Anwärmezeit) . . . . **316** *mg* Kupfer,
Versuch 11: mit Leuchtgas ($5^3/_4$ Minuten Anwärmezeit) . . . . **316** « «

Versuch 12: mit Wasserstoff ($5^3/_4$ Minuten Anwärmezeit) . . . . 317 *mg* Kupfer.

Die angeführten Versuche beweisen:

1. dass unter möglichst ungünstigen Umständen 3 bis 4 *mg* Kupfer bei Ausscheidung grösserer Kupfermengen durch den Einfluss der Luft wieder aufgelöst werden können;
2. dass diese Menge sich bei kleineren Beträgen oder bei Gegenwart von Rohrzucker noch vermindert.

Bedenkt man nun noch:

3. dass die mit Leuchtgas und Wasserstoff behandelten Proben vorher $^1/_4$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur fertig gemischt waren, wobei die vorhandene Dextrose schon ein wenig auf die Fehling'sche Lösung einwirkt, und
4. was ganz besonders wichtig ist: dass bei der Aufstellung der Reductionstabellen der durch die Wiederauflösung des Kupferoxyduls entstehende Fehler eo ipso mit berücksichtigt wurde —

so wird man zugeben, dass hiermit die praktische Belanglosigkeit des von Kjeldahl erhobenen Einwandes bewiesen ist.

B. Die Erhitzungsart und -Dauer.

Wenn es sich darum handelt, einer Flüssigkeit eine möglichst constante höhere Temperatur zu geben, so geschieht dies am einfachsten dadurch, dass man sie in einem offenen Gefässe durch directes Feuer zum Sieden bringt. Hierbei hängt die Temperatur (abgesehen von Subtilitäten) lediglich von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und dem Luftdruck ab, und die sich entwickelnden Dampfblasen sorgen fortwährend für eine genügende Durchmischung.

Weit schwieriger ist es, einer Flüssigkeit durch Eintauchen in ein Bad eine durchaus constante, in allen Theilen gleiche Temperatur zu geben, namentlich wenn ein Theil des Gefässes aus dem Bade herausragt und dem Einfluss der Wärmeausstrahlung und der Luftströmung ausgesetzt ist.

Es ist daher sicherer, bei der Reductionsmethode directes Kochen vorzuschreiben, als das von Kjeldahl wieder eingeführte ältere Verfahren der Erwärmung durch ein Wasserbad zu benutzen. Die Steigerung der Concentration durch die Verdampfung ist so lange bedeutungslos,

als sie bei kurzer Versuchsdauer gewisse enge Grenzen nicht überschreitet, wie es bei der üblichen Methode der Fall ist.

Es kommt noch hinzu, dass die Erhitzung mittelst des Wasserbades leicht in ganz verschiedener Weise aufgefasst und ausgeführt werden kann. Der Referent dieser Zeitschrift hat zum Beispiel schon **»auf** dem Wasserbade« übersetzt (und vielfach ist es aus dem Referat nachgedruckt worden), während allerdings Kjeldahl in der authentischen französischen Uebersetzung seiner Abhandlung sogar in Anführungsstrichen die nicht misszuverstehenden Worte »immersion dans l'eau bouillante« gebraucht, das heisst Eintauchung in kochendes Wasser.

Wie gross die Temperaturunterschiede bei den beiden Erhitzungsarten durch das Wasserbad sind, kann man sich leicht denken. Ein mit Flüssigkeit bis zur Marke gefülltes 100 *cc*-Kölbchen erlangte in etwa 5 Minuten die höchste beobachtete Temperatur von 97,5° C., wenn es bis zur Marke in stark siedendes Wasser eingetaucht wurde. Das Wasserbad war hierbei so gross gewählt, dass bei der Eintauchung des Kölbchens in dem Sieden keine Unterbrechung eintrat. Bei schwachem Sieden des Wassers dauerte die Anwärmung bis 10 Minuten und die Temperatur erreichte nur 95 bis 96° C. — Wurde dagegen dasselbe Kölbchen auf einem möglichst weiten Ringe der Erwärmung durch die Dämpfe des stark siedenden Bades ausgesetzt, so stieg die Temperatur seines Inhaltes im Laufe von 20 Minuten nur auf 87° C.; die ganze Zeitdauer war noch als »Anwärmezeit« anzusehen, denn die Temperatur stieg später noch weiter.

C. Die »Fehling'sche Lösung«.

Es gibt heute circa 40 verschiedene Vorschriften zur Herstellung alkalischer Kupferlösungen für Zuckerbestimmungszwecke. Trotzdem ist die Constanz des Reductionsfactors mit keiner derselben erreicht worden und sie wird auch in Zukunft wahrscheinlich nicht erreicht werden.

Die ursprüngliche Fehling'sche Lösung enthielt weinsaures Kali und wich auch im Alkaligehalte von den heute gebräuchlichen ab. Sie soll »600 bis 700 *g* Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,12 in 1154,4 *cc*« enthalten, das macht **54,5 bis 63,6** *g* NaOH in 1000 *cc*.

Bödeker führte das Seignettesalz statt des weinsauren Kalis ein und gebrauchte 480 *cc* Natronlauge vom specifischen Gewichte

1,14 = **68,4** *g* NaOH in 1000 *cc*, also mehr als das Maximum von Fehling.

Soxhlet beschränkte die Quantität des Alkalis auf **50** *g* NaOH in 1000 *cc*, also auf weniger als das Minimum von Fehling und ihm folgten Meissl und Herzfeld mit der völlig gleichen Lösung nach.

Maercker und Allihn verwendeten Kalihydrat an Stelle von Natronhydrat. Maercker gebrauchte später auch eine Lösung mit **63** *g* NaOH in 1000 *cc*.

Kjeldahl endlich hat **65** *g* NaOH in titrirter Menge »d'après la formule générale« verwendet. Wo diese »allgemeine Formel« sich findet ist mir unbekannt.

Nun ist die Soxhlet-Meissl-Herzfeld'sche Lösung, welche am wenigsten Alkali von allen enthält, heute die einzige, welche allgemeine, ja internationale Anerkennung in der Zuckerindustrie gefunden hat. Sie ist auch die best erforschte von allen, und diejenigen, welche ihre Eigenschaften genau kennen, wissen, dass die Schuld zum kleinsten Theile an dieser Lösung liegt, wenn die mit ihr erzielten Analysenergebnisse in verschiedenen Händen ungleich ausfallen. Alkalireichere Lösungen zerstören allerdings schneller die reducirenden Zuckerarten und tragen dadurch zur grösseren Schnelligkeit und Sicherheit der Analyse bei, aber auch bei der Soxhlet'schen Lösung (wie ich sie kurz nennen will) sind die nöthigen Zeiten sehr annehmbar, nämlich 2, 4 und 6 Minuten. Ausserdem hat aber die Soxhlet'sche Lösung gerade wegen ihres geringen Alkaligehalts den sehr hoch anzuschlagenden Vortheil einer möglichst geringen Einwirkung auf die sogenannten nichtreducirenden Zuckerarten, namentlich auf den Rohrzucker, welcher durch seine häufige Anwesenheit in den Analysensubstanzen eine grosse Rolle spielt.

Wie wenig Alkali bei der Zerstörung der reducirenden Zuckerarten verbraucht wird, zeigen die nachstehenden Versuche:

Versuch 13: 10 *cc* frisch bereitete Soxhlet'sche Lösung (aus genau gleichen Raumtheilen Kupfersulfatlösung und Seignettesalz-Natronlauge) brauchten zur Neutralisation 9,25 *cc* Normal-Schwefelsäure (als Indicator Phenolphtaleïn).

Versuch 14: 10 *cc* der hierbei benutzten Seignettesalz-Natronlauge brauchten zur Neutralisation 22,40 *cc* Normal-Schwefelsäure.

(Die Differenz zwischen beiden Ergebnissen [9,25 : 11,20] rührt davon her, dass Kupfersulfat gegen Phenolphtaleïn stark sauer reagirt.)

Versuch 15: 10 *cc* Soxhlet'sche Lösung wurden mit 0,0474 *g* Dextrose, welche genau zur Reduction sämmtlichen Kupfers ausreichen, in einem Proberöhrchen 5 Minuten im Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, schnell filtrirt und nachgewaschen. Das Filtrat verbrauchte 7,65 *cc* Normal-Schwefelsäure. Die Menge des verbrauchten Alkalis beträgt also das Aequivalent von 1,55 *cc* Normal-Schwefelsäure, also nur 16,7 % der vorher gemessenen Alkalinität (von 9,25), oder richtiger, da nach vollendeter Reduction kein Kupfer mehr in Lösung ist, nur **13,8 %** der ursprünglichen Alkalinität von $\frac{22,40}{2} = 11,20$.

Versuch 16: 0,050 *g* Dextrose, also ein kleiner Ueberschuss, verbrauchten bei gleicher Behandlung 1,75 *cc* Normal-Schwefelsäure also 15,6 % von 11,20.

Man erkennt hieraus, dass selbst die letzten Antheile des reducirenden Zuckers noch etwa 85 % des ursprünglichen Alkalis zu ihrer Zerstörung vorfinden, wenn man die Soxhlet-sche Lösung anwendet.

D. Die Asbestfilter und die Selbstreduction der Fehling'schen Lösung.

Es ist von der Benutzung der Papierfilter bei Zuckerbestimmungen verschiedentlich abgerathen worden, weil die Cellulose wechselnde Mengen von Kupfer festhalte, indem sich eine Verbindung beider bilde. Man hat dies gefunden, indem man Fehling'sche Lösung für sich allein kochte und über Papierfilter abfiltrirte. Da jedoch hierbei ausser der Absorptionskraft der Cellulose für Kupfer auch die Selbstreduction der Fehling'schen Lösung mitwirkte, so will ich einige Versuche zur getrennten Bestimmung beider anführen.

Versuch 17: 50 *cc* Fehling'scher Lösung, welche 24 Stunden lang fertig gemischt aufbewahrt war, wurden mit 50 *cc* Wasser verdünnt und genau wie bei den Invertzuckerbestimmungen nach Meissl-Herzfeld gekocht, mit 100 *cc* kaltem luftfreiem Wasser verdünnt und sofort über ein Filter von Schleicher & Schüll (589 rothes Schild, $12^1/_2$ *cm* Durchmesser) zweimal filtrirt, ausgewaschen etc. Auf dem Filter war ein deutlicher rother Niederschlag. Erhalten **4,7 *mg*** Kupfer.

Versuch 18: Derselbe Versuch mit einer ganz frisch bereiteten Mischung der Lösungen, welche an sich circa 14 Tage alt waren. Auf

dem Filter blieb keine sichtbare Menge Kupferoxydul. Erhalten **2,4** *mg* Kupfer.

Versuch 19: 200 *cc* der Filtrate von Versuch 17 und 18 in kaltem Zustande über ein neues Filter gegossen u. s. w. Erhalten **2,1** *mg* Kupfer.

Versuch 20: Das Filtrat von Versuch 19 zu 200 *cc* ergänzt und nochmals filtrirt u. s. w. Erhalten **2,1** *mg* Kupfer. Mehrfach mit gleichem Resultat wiederholt.

Versuch 21: Das Filtrat von Versuch 20 zu 200 *cc* ergänzt und im Wasserbade möglichst schnell auf 60° C. angewärmt, dann filtrirt. Mit dieser Temperatur kommt die Flüssigkeit bei der Analyse auf das Filter, und erst jetzt entspricht demnach die Anstellung des blinden Versuchs möglichst genau den Bedingungen zur Ermittelung der Absorptionskraft der Filter allein. Erhalten **1,6** *mg* Kupfer.

Da das destillirte Wasser häufig Spuren fester Substanzen enthält, so wurden 500 *cc* desselben und zwar 200 *cc* kalt und 300 *cc* siedend heiss über ein gleiches Filter gegossen und dieses verascht. Erhalten 0,5 *mg* Rückstand. anscheinend Kieselsäure. Das oben erhaltene Kupfer löste sich auch niemals absolut rein in Säure auf.[1]) Es bleibt demnach für ein so grosses Filter nur eine Menge von **1,1** *mg* Kupfer als absorbirt übrig, die von den mit gleichen Filtern erhaltenen Kupferzahlen abzuziehen wäre. Diese Menge wird sich noch vermindern, wenn die Flüssigkeit durch die Reduction bedeutend kupferärmer geworden ist. Da die Filter in vorzüglich gleichmässiger Qualität geliefert werden und ein sehr rasches und sauberes Arbeiten gestatten, so sollte man die angeführte oder eine andere gleichwerthige Sorte durch Uebereinkommen zur steten Anwendung vorschreiben, so gut wie für Fettbestimmungen besondere Papiere sogar eigens hergestellt worden und vorgeschrieben sind. Dasselbe Papier eignet sich ausserdem für die meisten anderen quantitativen Analysen.

Die Asbestfilter dagegen erfordern mehr Arbeit und Geschicklichkeit, sowie eine besondere Reinigung, Trocknung und Wägung nach jeder Analyse, peinlichste Auswahl und Vorbereitung des Asbestes u. s. w. Kjeldahl benutzte auch noch einen besonderen

[1]) Die angewendeten Filter enthalten nach der mehrfach in der Litteratur bestätigten Angabe der Firma noch 0,000212 *g* Asche. Vorzüglich eignen sich für die Kupferoxydulfiltrationen auch die Barytfiltrirpapiere von Dreverhoff in Dresden.

Apparat bei der Erhitzung und Reduction mit Wasserstoff. Und was war der Effect? Seine gewiss höchst sorgfältig hergestellten Asbeströhren verloren noch nach längerem Gebrauch bei jeder Analyse 0,8 *mg* an Gewicht, zu Anfang aber mehr. Also muss man auch bei Asbeströhren eine Correcturzahl einführen, die sich sogar mit der Zeit etwas ändert und erfahrungsgemäss bei verschiedenen Asbestsorten sehr verschieden ist.

Benutzt man ausserdem zur Reduction des auf einem Papierfilter gesammelten Kupferoxyduls die von mir angegebene Methode mit Methyl- oder Aethylalkohol[1]), so kann man eine Bestimmung nach Meissl-Herzfeld in $^1/_3$ bis $^1/_4$ der Zeit ausführen, wie eine solche nach Kjeldahl.

Der Goochtiegel ist etwas bequemer als die Asbeströhre, leidet aber in Bezug auf den einzulegenden Asbest an denselben Uebelständen wie diese.

Hinsichtlich der Selbstreduction der Soxhlet'schen Lösung ergibt sich aus der Vergleichung der Versuche 18 und 21, dass sie bei 2 Minuten langem Kochen ganz frisch bereiteter Lösung eine sehr geringe ist, nämlich **0,8** *mg* Kupfer, während sie schon bei einer 24 Stunden alten Mischung (Versuch 17 und 20) **3,1** *mg* Kupfer beträgt. Die getrennte Aufbewahrung der Kupferlösung und der Seignettesalz-Natronlauge ist demnach, wie auch längst bekannt, nothwendig; dagegen scheint die Aufbewahrung der Seignettesalz-Natronlauge ohne Einfluss zu sein, da die zu obigen Versuchen benutzte 14 Tage alt war.

Mit einer 4 Wochen alten Lauge habe ich noch die folgenden Versuche angestellt.

Versuch 22: 50 *cc* Soxhlet'sche Lösung, 5 Stunden zuvor gemischt, ergaben mit 50 *cc* Wasser bei **15** Minuten langem Kochen am Rückflusskühler **12** *mg* Kupfer.

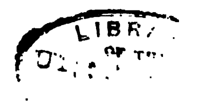
Versuch 23: Eine gleiche Mischung, $^1/_4$ Stunde zuvor gemischt, lieferte in **30** Minuten **16** *mg* Kupfer.

Versuch 24: Eine gleiche Mischung, 4 Stunden alt, gab in **45** Minuten **26,4** *mg* Kupfer.

Allerdings ist es nothwendig, beide Lösungen aus ganz reinen Materialien herzustellen, da sonst erfahrungsgemäss häufig viel höhere Selbstreductionen eintreten. Die von Kjeldahl vorgeschriebene ge-

---

1) Diese Zeitschrift **37**, 254 (1898).



trennte Aufbewahrung und jedesmalige Abwägung des Seignettesalzes ist bei der Verwendung Soxhlet'scher Lösung überflüssig. — Ueber die Selbstreduction seiner Lösung gibt Kjeldahl folgende Daten an:

1. 100 *cc* Lösung in 100 *cc* gaben 11,3 *mg* Kupfer,
2. 75 « « « « « 10,2 « «
3. 50 « « « « « 5,2 « «
4. 30 « « « « « 2,7 « «
5. 15 « « « « « 0,2 « «.

Die Zahl unter 3) entspricht der oben gefundenen Menge von 0,8 *mg* Kupfer (Versuch 18/21).

Anhangsweise möchte ich hier noch eine Ursache für die mit älteren, wiewohl getrennt aufbewahrten Lösungen erhaltenen höheren Reductionszahlen aufführen; sie liegt in der Eigenschaft alkalischer Flüssigkeiten, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Zwar wird dadurch die Selbstreduction der Mischung beim Erhitzen nicht vermehrt, sondern sogar vermindert, aber hierdurch entsteht eine um so schädlichere Täuschung, da gleichzeitig das Kupferausscheidungsvermögen der reducirenden Zuckerarten dieser Lösung gegenüber steigt. Dies ergibt sich aus folgender Vergleichung der Müller'schen Lösung (welche anstatt 50 *g* NaOH das Aequivalent davon in 66,2 *g* Na_2CO_3 enthält) mit der Soxhlet'schen.

a) Müller'sche Lösung.

Versuch 25: 50 *cc* Müller'sche Lösung + 0,15 *g* chemisch reine Dextrose in 50 *cc* Wasser gaben bei 2 Minuten langem Kochen:

1. 341 *mg* } im Mittel **342,5** *mg* Kupfer.
2. 344 « }

Versuch 26: Dieselbe Mischung, 4 Minuten gekocht, ergab **384** *mg* Kupfer.

Versuch 27: Dieselbe Mischung, jedoch ausserdem noch 10 *g* Rohrzucker enthaltend, ergab in 2 Minuten **350** *mg* Kupfer.

b) Soxhlet'sche Lösung.

Versuch 28: genau dem Versuch 25 entsprechend, gab **289** *mg* Kupfer.

Versuch 29: wie Versuch 26, gab **294** *mg* Kupfer.

Versuch 30: wie Versuch 27, gab **327** *mg* Kupfer.

E. Das Reductionsvermögen des Rohrzuckers.

Sämmtliche bisher geprüfte Proben von weissen Raffineriezuckern und sogar »chemisch reiner Rohrzucker« scheiden beim Kochen mit Fehling'scher Lösung eine gewisse Menge Kupferoxydul aus, und zwar für 10 *g* Zucker etwa 30 bis 40 *mg* Kupfer entsprechend. Die Ursache dieser Erscheinung ist bisher noch nicht völlig klar gelegt worden. Zwar nehmen die meisten Autoren stillschweigend an oder sprechen es auch aus, dass diese Reduction von dem Rohrzucker selbst herrührt, das heisst, dass derselbe für das in der Fehling'schen Lösung enthaltene Alkali nicht ganz unangreifbar sei, sondern eine geringe Zersetzung erleide. Dies scheint sich durch die Beobachtung zu bestätigen, dass weniger stark alkalische Lösungen, wie die Müller-sche oder die Soldaïni'sche weit schwächere oder gar keine Ausscheidungen von Kupferoxydul mit reinem Rohrzucker liefern. (Man vergleiche die obigen Versuche 25 und 27 mit einer Differenz von 7,5 *mg* Kupfer für 10 *g* Rohrzucker, gegenüber den Versuchen 28 und 30 mit 38 *mg* Differenz für dieselbe Menge.)

Immerhin bleibt aber die Möglichkeit bestehen, dass das Reductionsvermögen des Rohrzuckers von einer Verunreinigung herrührt, welche ihm so hartnäckig anhaftet, dass sie auch bei der Herstellung des sogenannten chemisch reinen Rohrzuckers nicht völlig entfernt werden kann, und diese Ansicht könnte sich darauf stützen, dass bei der Umwandlung der besten Raffineriewaare, welche schon als nahezu chemisch rein angesehen werden kann, in solchem »chemisch reinem Zucker« immer noch eine Abschwächung des Reductionsvermögens für 10 *g* um etwa 10 *mg* Kupfer, also den vierten Theil des ursprünglichen von etwa 40 *mg*, stattfindet, so dass man glauben könnte, durch verbesserte Reinigungsmethoden zu einem reductionsfreien Product zu gelangen.

Um einen ungefähren Begriff von der Menge der hypothetischen Verunreinigung zu erlangen, sei die Annahme gestattet, dass wie bei der Dextrose rund 2 *mg* ausgeschiedenes Kupfer 1 *mg* der reducirenden Substanz entsprechen. Dann würden 30 *mg* Kupfer für 10 *g* Zucker den allerdings nicht unbeträchtlichen Gehalt von 0,15 % dieser Substanz im chemisch reinen Zucker anzeigen. Bedenkt man aber, wie schwer es häufig ist, solche geringen Verunreinigungen unbekannter Natur in manchen Körpern, namentlich organischen, zu entdecken, wenn die Trennung Schwierigkeiten bereitet, so wird man der ausgesprochenen Vermuthung eine Berechtigung nicht absprechen können.

Es kommt noch hinzu, dass in einigen Fällen, wenn auch selten, geringere Reductionszahlen bei Zuckerproducten (meistens bei nicht ganz reinen) erhalten werden. Hier können allerdings auch ganz andere Gründe für die Erscheinung vorliegen; es bleibt jedoch auch die Erklärung zulässig, dass in diesen Producten die angenommene Verunreinigung mit einem reducirenden Körper nicht vorhanden gewesen sei.

Solche Erscheinungen und ähnliche Ueberlegungen sind die Veranlassung, dass manche Chemiker den wirklich reinen Rohrzucker als nicht reducirend ansehen, auch gegenüber der Fehling'schen Lösung. von Lippmann neigt sich offenbar dieser Auffassung zu, indem er in seiner »Chemie der Zuckerarten« pag. 807 bei der Besprechung über die Bestimmung der Glukose neben dem Rohrzucker sagt:

»In der Praxis dient zum Nachweise von Glukose neben Saccharose fast ausschliesslich die Fehling'sche Lösung, wobei man annimmt, dass diese stets nur von Traubenzucker, nicht aber von Rohrzucker reducirt werde. Diese Voraussetzung trifft aber keineswegs für alle Fälle zu, denn obwohl es richtig ist, dass dem Rohrzucker an sich reducirende Eigenschaften nicht zukommen, so können doch solche, in Folge beginnender Zersetzung oder secundärer Reactionen, deutlich zu Tage treten.«

Da nun die Frage nach dem Verhalten des Rohrzuckers gegen alkalische Kupferlösungen, wie im Allgemeinen, so ganz besonders bei der Kjeldahl'schen Methode, aus später ersichtlichen Gründen eine grosse Bedeutung hat, so suchte ich zunächst durch Kochen von Zuckern möglichst verschiedener Darstellung und Provenienz mit Natronlauge weitere Aufklärung zu erlangen. Die Lauge zerstört bekanntlich mit Leichtigkeit die reducirenden Zuckerarten, so dass eine Verunreinigung mit diesen sich durch Verschwinden des Reductionsvermögens nach dem Kochen kundgeben musste. Allerdings kommen in Rübenzuckern auch andere reducirende Substanzen von bis jetzt unbekannter Natur vor, welche durch Kochen mit Natronlauge nicht zerstörbar sind. Man fasst dieselben unter dem Namen »Bodenbender'sche Substanz« zusammen und sucht ihre Menge annähernd dadurch zu bestimmen, dass man das Reductionsvermögen der Zuckerproducte einmal vor und einmal nach dem Kochen mit Natronlauge, aber sonst unter ganz gleichen Umständen, ermittelt. Man darf annehmen, dass die Differenz der beiden erhaltenen Kupferzahlen diejenige Kupfermenge darstellt, welche von reducirendem Zucker (Invertzucker) herrührt, für dessen richtige Be-

stimmung natürlich die »Bodenbender'sche Substanz« ohne solche Vorsichtsmaassregeln ein Hinderniss bilden würde. Auf diese Substanz (oder wohl richtiger Substanzen) komme ich sogleich nach Beschreibung der Versuche zurück.

Die Versuche zerfallen in zwei Gruppen. In der ersten Gruppe wurden je 10 *g* Zucker in 50 *cc* Wasser wie gewöhnlich mit Soxhlet'scher Lösung gekocht und zur Vergleichung damit zuerst 5 Minuten lang mit 1 *g* Natronhydrat (zu 5 *cc* gelöst) aufgekocht, abgekühlt, mit 3 *cc* Salzsäure unter sorgfältigem Umschwenken langsam neutralisirt und dann der Reduction unterworfen.

Da aber während dieser Neutralisation immerhin bei stellenweisem Ueberwiegen der Säure eine Spur von Inversion eintreten konnte, so wurde die zweite Gruppe von Versuchen derartig angestellt, dass die Neutralisation unterblieb und zur Vergleichung dann die directe Reduction mit Soxhlet'scher Lösung unter Zusatz von 1 *g* Natronhydrat vollzogen wurde. Es sei noch bemerkt, dass die hierdurch entstehende stärker alkalische Lösung annähernd der Kjeldahl'schen Lösung entspricht.

a) Mit chemisch reinem Zucker.

Dieses Präparat war zwar sorgfältig hergestellt (aus Candis), aber schon 6 Jahre alt, wodurch sich vielleicht seine etwas höhere directe Reduction erklärt.

Versuch 31: 10 *g* in 50 *cc* gaben direct mit 50 *cc* Soxhlet'scher Lösung 2 Minuten gekocht . .	**48** *mg* Kupfer.
Versuch 32: 10 *g* mit 1 *g* NaOH 5 Minuten gekocht, neutralisirt, dann reducirt, gaben .	**37** « «
Versuch 33: 10 *g* + 1 *g* NaOH + 50 *cc* Soxhlet'scher Lösung direct gekocht gaben . . .	**64** « «
Versuch 34: 10 *g* mit 1 *g* NaOH 5 Minuten gekocht, nicht neutralisirt, gaben	**64** « «

b) Feinste Raffinaden-Würfelplatte.

Versuch 35: 10 *g* gaben direct	**44** *mg* Kupfer.
Versuch 36: Neutralisirt etc. gaben	**42** « «
Versuch 37: 10 *g* + 1 *g* NaOH direct gaben .	**81** « «
Versuch 38: Nicht neutralisirt etc. gaben . .	**67** « «

c. Deutscher Ransonzucker, mit Dampf weiss gedeckt.[1])

Versuch 39:	10 *g* gaben direct	**39** *mg* Kupfer.
Versuch 40:	Neutralisirt etc. gaben	**43** « «
Versuch 41:	10 *g* + 1 *g* NaOH direct gaben .	**67** « «
Versuch 42:	Nicht neutralisirt etc. gaben . . .	**76** « «

d. Deutscher Ranson-Rohzucker, neutral, über 97% Zucker.

Versuch 43:	10 *g* gaben direct	**59** *mg* Kupfer.
Versuch 44:	Neutralisirt etc. gaben	**40** « «
Versuch 45:	10 *g* + 1 *g* NaOH direct gaben .	**85** « «
Versuch 46:	Nicht neutralisirt etc. gaben . .	**74** « «

Die ersten beiden Proben zeigen deutlich, dass bei normalen weissen Zuckern durch die Kochung mit Natronhydrat zwar eine kleine Verminderung der Reductionskraft eintritt, dass aber der grösste Theil derselben bestehen bleibt.

Interessant ist die Vergleichung des Ranson-Rohzuckers mit dem aus ihm durch Centrifugirung hervorgegangenen weissen Ransonzucker. Während der Rohzucker einen merklichen Gehalt an Invertzucker durch die Differenzen anzeigt, gibt der »Granulated« negative Differenzen, das heisst, nach der Kochung mit Natronlauge stärkere Reductionen als vorher. Da es mit den Versuchen an den Proben a und b nicht übereinstimmen würde, wenn man annähme, dass das Reductionsvermögen des Rohrzuckers durch Kochen mit Lauge steigt, so muss wohl in dem Ransonzucker ein Körper vorhanden sein, welcher die directe Reduction hindernd beeinflusst, der aber durch Natronlauge seinerseits zerstört wird, und zwar muss sich dieser Körper auch in dem nahezu 100procentigen »Granulated« noch finden.

Wiewohl nun hier ein Fall entgegengesetzter Wirkung spurenweiser Verunreinigungen aufgefunden ist, wodurch die Existenz der oben erwähnten hypothetischen »Verunreinigung«, die das Reductionsvermögen des Rohrzuckers veranlassen soll, indirect eine Stütze erhält, so führen doch meiner Ansicht nach weitere Ueberlegungen über die Resultate obiger Reductionsversuche zu dem Gesammteindruck, dass die Ur-

---

[1]) Der Ransonzucker wird, entgegen allen übrigen Verfahren, in saurer Lösung (mit schwefliger Säure) eingekocht, wodurch er für die vorliegende Untersuchung besonders werthvoll wurde, da er hierdurch ganz andere Eigenschaften erhalten konnte.

sache nicht in einer Verunreinigung des Rohrzuckers mit einem reducirenden Körper liegt. Es wäre doch sehr merkwürdig, dass vier Proben ganz verschiedener Art der Herstellung und Abstammung so genau dieselben Mengen der mysteriösen Verunreinigung enthalten sollten, dass sie 37, 42, 43, respective 40 *mg* Kupfer reduciren, also Zahlen geben, die fast innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen.

Es wird daher die Ansicht immer wahrscheinlicher, dass der Rohrzucker selbst diese Reduction veranlasst. Immerhin ist mit den obigen Versuchen ein strenger Beweis dafür noch nicht geliefert. Ich habe daher nach einem solchen gesucht und glaube ihn auf einem ganz einfachen Wege gefunden zu haben.

Wenn nämlich die Reduction des Rohrzuckers von einer Verunreinigung herrührte, so wäre diese doch jedenfalls nur in geringer Menge darin enthalten; bei einem erheblichen Procentsatz [1]) würde der Körper doch wohl der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht entgangen sein, und ferner würde in diesem Falle die Annahme immer unwahrscheinlicher, dass derselbe stets in gleicher Menge vorhanden sein sollte.

Wenn demnach nur geringe Mengen des fremden Körpers im Rohrzucker enthalten sein können, so muss deren Reductionsvermögen bald erschöpft sein. Kocht man also den Zucker längere Zeit mit alkalischer Kupferlösung, so müsste bald die weitere Vermehrung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls aufhören, abgesehen von den geringen Mengen, welche die Lösung wegen ihrer Selbstreduction abscheidet. (Versuch 22 bis 24.) Im entgegengesetzten Falle aber, das heisst, wenn fortdauernd mehr Kupferoxydul durch längeres Kochen zu erhalten ist, so ist dies ein unumstösslicher Beweis dafür, dass der Rohrzucker durch das Alkali langsam zersetzt wird und demnach selbst reducirend wirkt. Man sehe nun die Resultate dieser Versuche.

a) Mit 10 *g* Rohrzucker.

50 *g* frisch centrifugirter weisser Raffineriezucker von derselben Probe, welche in Versuch 1 bei 2 Minuten langem Kochen 44 *mg* Kupfer ausschied, wurden zu 250 *cc* unter Zusatz von etwas ammoniakfreiem Thonerdehydrat gelöst und filtrirt. Das Kochen mit Soxhlet'scher Lösung geschah wegen der längeren Dauer am Rückflusskühler.

[1]) Nämlich wenn dieser Körper viel schwächer reducirend wirkte wie Dextrose etc.

Versuch 47: 50 *cc* Zuckerlösung mit 50 *cc* Soxhlet'scher Lösung **15** Minuten gekocht u. s. w. lieferten . . . . **194** *mg* Kupfer.
Versuch 48: dgl., **30** Minuten gekocht, gaben . **300** « «
Versuch 49: dgl., **45** Minuten gekocht, gaben . **394** « «

b) Mit 5 *g* Zucker.

Versuch 50: 25 *cc* Zuckerlösung, 25 *cc* Wasser, 50 *cc* Soxhlet'scher Lösung, **15** Minuten gekocht, gaben . . . . **188** « «
Versuch 51: dgl., **30** Minuten gekocht, gaben . **283** « «
Versuch 52: dgl., **45** Minuten gekocht, gaben . **377** « «

c) Mit 2 *g* Zucker.

Versuch 53: 10 *cc* Zuckerlösung, 40 *cc* Wasser, 50 *cc* Soxhlet'scher Lösung, **15** Minuten gekocht, gaben . . . . **110** « «
Versuch 54: dgl., **30** Minuten gekocht, gaben . **207** « «
Versuch 55: dgl., **45** Minuten gekocht, gaben . **271** « «

Die in den Versuchen 18, 22, 23 und 24 festgestellten Selbstreductionszahlen der Soxhlet'schen Lösung in 2, 15, 30 und 45 Minuten betragen dagegen **2,4—12—16—26** *mg* Kupfer. Es würde nicht richtig sein, wenn man die reine Reduction des Rohrzuckers durch Subtraction dieser Werthe von den obigen ermitteln wollte; denn im Laufe des Kochens mit Zucker wird die Selbstreduction der Lösung durch die schnelle Verminderung des Kupfergehaltes in gleichen Zeiten immer schwächer werden müssen, also im Ganzen nicht einmal annähernd diese Werthe erreichen.

Die Zahlen der Versuche 47 bis 55 sind nicht als völlig präcise aufzufassen, da zu den Versuchen kein chemisch reiner Zucker angewendet wurde und da jeder Versuch nur einmal angestellt wurde, weil vermuthlich kleine Variationen der Temperatur und des Alkaligehaltes der Kupferlösung dabei wegen der langen Kochdauer eine grosse Rolle spielen. Ich unterlasse es daher, die ohnehin verwickelten Gesetzmässigkeiten dieser Reduction des Rohrzuckers aus ihnen abzuleiten, bis durch vielfache Wiederholung und sorgfältigste Anstellung der Versuche möglichst genaue Mittelzahlen festgestellt sind.

Für den vorläufigen Zweck genügen aber die obigen Versuche: sie beweisen, **dass der Rohrzucker im analytischen Sinne zu den reducirenden Zuckerarten gezählt werden muss.**

F. Versuche mit der Kjeldahl'schen Methode.

Die Folgerungen aus den mitgetheilten Versuchen für die Beurtheilung der Kjeldahl'schen Methode ergeben sich nun von selbst.

Kjeldahl ist von der durch diese Versuche als unrichtig erwiesenen Voraussetzung ausgegangen, dass der Rohrzucker im völlig reinen Zustande kein Reductionsvermögen besitze, denn in seiner Abhandlung ist dieser wichtigste von allen Zuckern nicht mit einem einzigen Worte erwähnt. Wenn dies auch nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse erklärlich scheinen mag, so ist es doch weniger leicht begreiflich, dass auch die Arbeiten von Meissl und Herzfeld, welche die Veränderungen des Reductionsvermögens des Invertzuckers bei Gegenwart von Rohrzucker in der eingehendsten Weise behandeln, durchaus keine Erwähnung gefunden haben.

Zur Ausführung der Versuche, welche ich über die Rolle des Rohrzuckers bei der Kjeldahl'schen Methode angestellt habe, dienten:

1. Eine Kupferlösung von zweimal umkrystallisirtem Cuprum sulfuricum purissimum. Die Lösung, durchaus neutral gegen Methylorange, setzte selbst nach längerer Zeit keinerlei Bodensatz ab, was das beste Zeugniss für ihre Reinheit ist.

2. Völlig weisses und neutrales Seignettesalz, wie es auch für die obigen Versuche gedient hat, welches mit Natronhydrat eine durchaus haltbare, farblose Lösung gab. Es wurde grob gepulvert und sorgfältig verstopft (vor Staub geschützt!) aufbewahrt.

3. Eine Lösung von mit Alkohol gereinigtem Natronhydrat in titrirter Menge. Es erschien nach dem seit Jahren mit ähnlichem Natronhydrat gemachten Erfahrungen überflüssig, die Lauge mit Hülfe von metallischem Natrium herzustellen, was für den Praktiker obendrein zu kostspielig sein würde. Die Lösung schied kein Eisenoxydhydrat ab.

4. Eine Lösung von frisch geschleudertem bestem Raffineriezucker, gleich dem zu obigen Versuchen verwendeten.

5. Eine Lösung von 0,64 *g* chemisch reiner Dextrose (Schmelzpunkt 146°) zu 100 *cc*.

Die Ausführung der Kjeldahl'schen Methode habe ich in dem Sinne ein wenig verändert, wie ich es mir für die Verwendung im Handels- und Fabrikslaboratorium zweckdienlich denke, und wie es Kjeldahl selbst in einer Anmerkung bereits angedeutet hat. Die umständliche Verwendung von Absperrgasen fällt dabei fort und wird durch möglichste Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche ersetzt, indem man das Gemisch in einem 100 *cc* Kölbchen bereitet, wodurch gleichzeitig die Ergänzung mit Wasser zu diesem Volumen auf die einfachste Weise zu erreichen ist.

In das Kölbchen wird zuerst das abgewogene Seignettesalz, dann die Natronlauge, nach der Auflösung des Salzes die Kupferlösung und endlich die Zuckerlösung gebracht, zuletzt mit Wasser unter andauerndem Schwenken zu 100 *cc* aufgefüllt. Um den Luftwechsel noch möglichst zu beschränken, setzt man einen Kautschukstopfen mit einer zur Capillare ausgezogenen Glasröhre auf. Die Marke des Kolbens muss wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Erwärmen ziemlich tief sitzen.

Vom Momente des Eintauchens bis zur Marke verblieb der Kolben genau 20 Minuten in einem grossen, stark siedenden Wasserbade, dann wurde der Inhalt sofort durch ein Schleicher und Schüll'sches Filter No. 589 von $12\,^1/_2$ *cm* Durchmesser abfiltrirt. Das Kupferoxydul war stets grobkörnig und zeigte keine Neigung zum Durchlaufen. Man wäscht mit kaltem Wasser und einigen Stückchen aschenfreiem Filtrirpapier unter starkem Schütteln den Kolben aus, wonach mit Ferrocyankalium kein Kupfer mehr darin nachzuweisen ist.

Die Filtration der stärker alkalischen und ausserdem weder abgekühlten noch verdünnten Flüssigkeit erfolgt langsamer als bei der Herzfeld'schen Methode; um die Einwirkung des Luftsauerstoffs möglichst zu mildern, überschichtete ich die Flüssigkeit sofort mit kaltem Wasser. Auch wird das Filtrirpapier sichtlich angegriffen, denn es schwimmen bald feine weisse Flöckchen von Cellulose auf der blauen Flüssigkeit. Da aber gleichzeitig eine Schrumpfung des Papieres durch die Lauge statthat, so bewahrt das Filter doch völlig seine Undurchlässigkeit für den Niederschlag. Aus dem anfangs ganz klaren Filtrate scheidet sich beim Erkalten eine Wolke von Cellulose ab, und bei Gegenwart von Rohrzucker wird auch häufig eine Nachreduction deutlich bemerkbar.

Der mit wenigstens 300 *cc* heissen Wassers ausgewaschene Niederschlag wurde nach Veraschung des Filters in einer Platinschale mit Methyl- oder Aethylalkohol zu Kupfer reducirt und als solches gewogen. Als praktischen Fortschritt bei dieser Reduction gegenüber meinen

früheren Angaben[1]) will ich beiläufig erwähnen, dass man die Platinschale mit einer Glimmerplatte bedecken kann, welche in der Mitte ein kleines Loch hat. Die Schale braucht bei der Reduction nicht sichtbar zu glühen und man kann wegen der Durchsichtigkeit der Platte den Vorgang genau verfolgen. Auch gelingt auf diese Weise die Reduction sehr befriedigend mit gewöhnlichem hochprocentigem Alkohol.

I. Versuche mit 50 cc Kjeldahl'scher Lösung.

a) Mit Rohrzucker allein.

Versuch 56: 8,65 *g* Seignettesalz, 25 *cc* Natronlauge, 25 *cc* Kupferlösung und 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* **Zucker** zu 100 *cc* aufgefüllt u.s.w. ergaben . . . . **194** *mg* Kupfer.

Versuch 57: Genau derselbe Versuch unter Anwendung derselben Pipetten, desselben Kölbchens, desselben Wasserbades u. s. w. ergab . **182** « «

Versuch 58: Nochmals genau derselbe Versuch ergab . . . . **208** « «

Versuch 59: 8,65 *g* Seignettesalz, 25 *cc* Natronlauge, 25 *cc* Kupferlösung und 10 *cc* Zuckerlösung = **5** *g* **Zucker**, zu 100 *cc* aufgefüllt, ergaben **149** « «

Versuch 60: Genau dasselbe wiederholt, ergab **160** « «

Versuch 61: Genau dasselbe wiederholt, ergab **152** « «

b. Mit Dextrose allein.

Versuch 62: 8,65 *g* Seignettesalz, 25 *cc* Natronlauge, 25 *cc* Kupferlösung und 25 *cc* Dextroselösung = **0,1594** *g* **Dextrose**[2]) zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **319** « «

Versuch 63: Genau dasselbe wiederholt, ergab **320** « «

Versuch 64: Genau dasselbe wiederholt, ergab **318** « «

---

[1]) Diese Zeitschrift **37**, 254 (1898).

[2]) Die chemisch reine Dextrose enthielt 0,4 % Wasser. (Gewichtsverlust bei 92° C.)

c) Mit Rohrzucker und Dextrose gleichzeitig.

Versuch 65: 8,65 *g* Seignettesalz, 25 *cc* Natronlauge, 25 *cc* Kupferlösung, 10 *cc* Zuckerlösung = **5** *g* **Rohrzucker** und 25 *cc* Dextroselösung = **0,1594** *g* **Dextrose** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **388** *mg* K

Versuch 66: Genau dasselbe wiederholt, ergab **388** «

Versuch 67: Genau dasselbe wiederholt, ergab **388** «

II. Versuche mit 20 cc Kjeldahl'scher Lösung.

Versuch 68: 3,46 *g* Seignettesalz, 10 *cc* Natronlauge, 10 *cc* Kupferlösung und 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* **Rohrzucker** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **73,6** *mg* K

Versuch 69: Dieselben Mengen der Reagentien ohne Rohrzucker mit 5 *cc* Dextroselösung = **0,032** *g* **Dextrose** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **66,5** «

Versuch 70: Dieselben Mengen mit 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* **Rohrzucker** und 5 *cc* Dextroselösung = **0,032** *g* **Dextrose** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **125,5** «

III. Versuche mit 10 cc Kjeldahl'scher Lösung.

Versuch 71: 1,73 *g* Seignettezalz, 5 *cc* Natronlauge, 5 *cc* Kupferlösung und 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* **Rohrzucker** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **43,5** *mg* K

Versuch 72: Dieselben Mengen der Reagentien mit 2 *cc* Dextroselösung = **0,0128** *g* **Dextrose** ohne Rohrzucker zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **24,5** «

Versuch 73: Dieselben Mengen mit 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* **Rohrzucker** und 2 *cc* Dextroselösung = **0,0128** *g* **Dextrose** zu 100 *cc* aufgefüllt u. s. w. ergaben . . . . **61,5** «

Die folgenden Versuche sind mit einem Raffinerieproduct, w Rohrzucker und Invertzucker enthält (weisser Farin), angestellt und

einerseits nach der bewährten Meissl-Herzfeld'schen Methode und andererseits nach der Kjeldahl'schen.

a) Versuche nach Meissl-Herzfeld.

Versuch 74: 20 cc Zuckerlösung (= 10 *g* Farin) + 30 *cc* Wasser + 50 *cc* Soxhlet-sche Lösung 2 Minuten gekocht u. s. w. ergaben **365** *mg* Kupfer, also . . . . **1,79 %** Invertzucker.

Versuch 75: Genau dasselbe wiederholt, ergab **368,5** *mg* Kupfer, also . . . . **1,81 %** «

Im Mittel enthielt demnach der Farin . . . **1,80 %** «

b) Versuche nach Kjeldahl.

Versuch 76: 8,65 *g* Seignettesalz, 25 *cc* Natronlauge, 25 *cc* Kupferlösung und 20 *cc* Zuckerlösung = **10** *g* Farin, zu 100 *cc* aufgefüllt und 20 Minuten im Wasserbade erhitzt, ergaben **435** *mg* Kupfer, also . . **2,43 %** Invertzucker.

Versuch 77: Die gleiche Mischung **auf** dem Wasserbade erwärmt (also entsprechend dem Referat in dieser Zeitschrift) ergab **369** *mg* Kupfer, also . . . . **1,97 %** «

Versuch 78: Dieselben Mengen Seignettesalz etc. mit **5** *g* Farin **im** Wasserbade erhitzt. Erhalten **292,5** *mg* Kupfer, also . . . **3,00 %** «

Versuch 79: Die gleiche Mischung **auf** dem Wasserbade erwärmt gab **192** *mg* Kupfer, also **1,88 %** «

Da invertzuckerhaltige Rohrzuckerlösungen sich bekanntlich schnell unter Vermehrung des Invertzuckergehaltes verändern, so wurde zum Schluss noch einmal eine Bestimmung nach Meissl-Herzfeld (und zwar erst am folgenden Tage) ausgeführt:

Versuch 80: Genau ebenso wie bei den Versuchen 74 und 75, ergab **384** *mg* Kupfer, also . . . . **1,90 %** Invertzucker.

Schlussfolgerungen.

Wie nach den Ergebnissen der Versuche 31 bis 55 vorauszusehen war, tritt bei der Kjeldahl'schen Methode das Reductionsvermögen des

Rohrzuckers weit mehr hervor als bei der Meissl-Herzfeld'schen, und zwar:

1. wegen der längeren Erhitzungsdauer und
2. wegen der stärkeren Alkalinität der Lösung.

Wenn man das Resultat der Zusammenwirkung dieser beiden Factoren in Betracht zieht (etwa 200 *mg* Kupferausscheidung gegen 44 *mg*), so muss man nothwendig zu dem Schluss kommen, dass bei Gegenwart von Rohrzucker eine möglichst kurze Erhitzungszeit und eine möglichst schwach alkalische Lösung zu wählen sind. Dass auch die stärkere Alkalinität der Kjeldahl'schen Lösung eine wesentliche Erhöhung der Kupferausscheidung durch den Rohrzucker bewirkt, geht aus der Vergleichung der Versuche 32 und 34, 36 und 38, 40 und 42, 44 und 46 hervor, wobei die jedesmaligen ersten Versuche mit Soxhlet'scher Lösung, die anderen annähernd mit Kjeldahl'scher Lösung, aber sonst unter gleichen Umständen, ausgeführt sind.

Bei den Versuchen 56 bis 61 mit 10 *g* und 5 *g* Rohrzucker allein fällt vor allem die starke Schwankung der Zahlen bei wiederholter Bestimmung mit genau denselben Materialien und Apparaten auf. Es erhellt hieraus, dass ganz geringe und wohl kaum zu vermeidende Variationen in den von Kjeldahl festgesetzten Versuchsbedingungen einen grossen Einfluss auf die Reductionskraft des Rohrzuckers für sich allein ausüben.

Bei den Versuchen 62 bis 64 zeigt sich bessere Uebereinstimmung und die Mittelzahl von 319 *mg* ergibt nach Kjeldahl's Tabelle **159,2** *mg* Dextrose, während **159,4** *mg* angewendet wurden.

Eine sehr gute Uebereinstimmung ergeben die Versuche 65 bis 67 mit Dextrose und Rohrzucker; die kleinen Veränderungen der Versuchsbedingungen scheinen hier ihren Einfluss verloren zu haben, weil schon nach wenigen Minuten die Dextrose den grössten Theil des Kupfers reducirt hat und der Rohrzucker dann eine viel verdünntere Kupferlösung vorfindet, wenn seine Einwirkung erst hauptsächlich statt hat.

Berechnet man aber das Resultat nach der Tabelle von Kjeldahl, so erhält man natürlich ein falsches Resultat, und zwar **202,6** *mg* Dextrose anstatt der wirklich angewendeten Menge von **159,4** *mg*.

Auch eine Verminderung der angewendeten Kupferlösung schafft hierin keine Aenderung. Zunächst zeigen die Versuche 68 und 71, dass der Rohrzucker allein auch die verdünntere Kjeldahl'sche Lösung

noch reducirt. Wurde nun so viel Dextrose hinzugefügt, dass das Gesammtreductionsvermögen von beiden Zuckern beinahe den Kupfergehalt der Lösung erschöpfte, also dass die günstigsten Verhältnisse zur Milderung des vom Rohrzucker ausgeübten Einflusses vorlagen, so ergaben sich doch noch ganz bedeutende Abweichungen. Versuch 70 ergibt bei Annahme von 11 *g* Analysensubstanz anstatt 0,032 *g* = **0,291 %** wirklich vorhandener Dextrose ungefähr 0,067 *g* [1]) = **0,609 %**, und Versuch 73 zeigt eine eben so grosse relative Abweichung, da die ausgeschiedene Kupfermenge **2½** mal so gross ist wie bei Versuch 72.

Dass es ferner nicht gleichgültig ist, welche Substanzmenge man mit demselben Quantum Kjeldahl'scher Lösung bei Anwesenheit von Rohrzucker behandelt, versteht sich im Hinblick auf dessen reducirende Eigenschaften von selbst. Man erhält daher mit demselben Farin, welcher nach der als richtig feststehenden Untersuchungsmethode **1,80 %** Invertzucker zeigt, bei Anwendung von **10** *g* auf 50 *cc* Kjeldahl'scher Lösung **2.43 %** und bei **5** *g* auf 50 *cc* Kjeldahl'scher Lösung **3,00 %** Invertzucker. Die enormen Unterschiede beim Erhitzen **auf** dem Wasserbade und **im** Wasserbade seien hier beiläufig als Belege für meine im Capitel B aufgestellten Behauptungen erwähnt.

Es geht aus obigen Erörterungen und Versuchen klar hervor, dass die Kjeldahl'sche Methode in allen denjenigen Fällen nicht anwendbar ist, wenn die Analysensubstanzen grössere Mengen Rohrzucker enthalten. Ob auch kleine Mengen noch störend wirken, muss durch weitere Untersuchungen erforscht werden [2]), es lag vorläufig nicht im Rahmen vorstehender Arbeit, hierauf einzugehen, da dieselbe, wie erwähnt, speciell die Verhältnisse der Zuckerindustrie berücksichtigt.

---

[1]) Durch Interpolation zwischen den Kjeldahl'schen Tabellen für 15 *cc* und für 30 *cc* Kupferlösung berechnet.

[2]) Mittlerweile ist jedoch auch von anderer Seite constatirt worden, dass die nach den älteren Methoden bei Honig, Süssweinen, Fruchtgélées, Invertzuckersyrupen u. s. w. ermittelten Werthe mit den nach Kjeldahl gefundenen nicht übereinstimmen. Röhrig bemerkt zum Beispiel in der „Zeitschrift für öffentliche Chemie" 1898, S. 174:

„Die Bestimmung des Invert- und Rohrzuckers (in rohrzuckerhaltigem Invertzuckersyrup) wurde nach der bisher bekannten Methode durch Kochen einprocentiger Zuckerlösungen mit 50 *cc* Fehling'scher Lösung in offenen Porzellanschalen und gleichzeitig nach den Angaben von Kjeldahl und Woy, Zeitschrift f. öffentliche Chemie 1897, S. 445, ausgeführt, und zwar von gleicher Zuckerlösung, wobei, wie schon von Anderen beobachtet, andere Werthe ermittelt werden".

Weil aber der Rohrzucker in Nahrungs- und Genussmitteln aller Art sehr verbreitet ist, so spielt er für die Bestimmung der »reducirenden« Zuckerarten in denselben eine grosse Rolle und wird in häufigen Fällen für die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode ein Hinderniss bilden. **Auch ist es möglich, dass andere Substanzen, zum Beispiel Dextrine, da sie ähnlich wie Rohrzucker langsam reducirend wirken, bei dieser Methode eine besonders auffallende Wirkung ausüben.**

Ob es gelingen wird, den Einfluss des Rohrzuckers genau zu bestimmen, um durch die von Kjeldahl angeführte Methode doppelter Reduction mit verschiedenen Mengen Kupferlösung eine Analyse rohrzuckerhaltiger Substanzen zu ermöglichen, muss abgewartet werden. Es dürften zu diesem Zwecke mit der Kjeldahl'schen Lösung ungefähr dieselben mühevollen Arbeiten auszuführen sein, welche Meissl, Herzfeld, Hiller, Baumann und Andere mit der Soxhlet'schen Lösung ausgeführt haben, und auf welchen die heutige Meissl-Herzfeld-sche Untersuchungsmethode beruht.

Ob der Erfolg dieser Arbeiten ein eben so befriedigender sein wird wie bei der Soxhlet'schen Lösung, erscheint zweifelhaft, weil die Kjeldahl'sche Lösung und Arbeitsmethode viel grössere Sorgfalt in der Innehaltung gleichmässiger Versuchsbedingungen erfordern als die übliche.

Soll dagegen der Einfluss des Rohrzuckers durch die Art der Zusammensetzung der alkalischen Kupferlösung möglichst verringert werden, so muss man gerade in der entgegengesetzten Richtung vorgehen wie Kjeldahl, indem man die Alkalinität der Lösung nicht vermehrt, sondern möglichst vermindert.

Neuer Apparat zur Erzeugung eines constant temperirten Warmwasserstromes.

Von

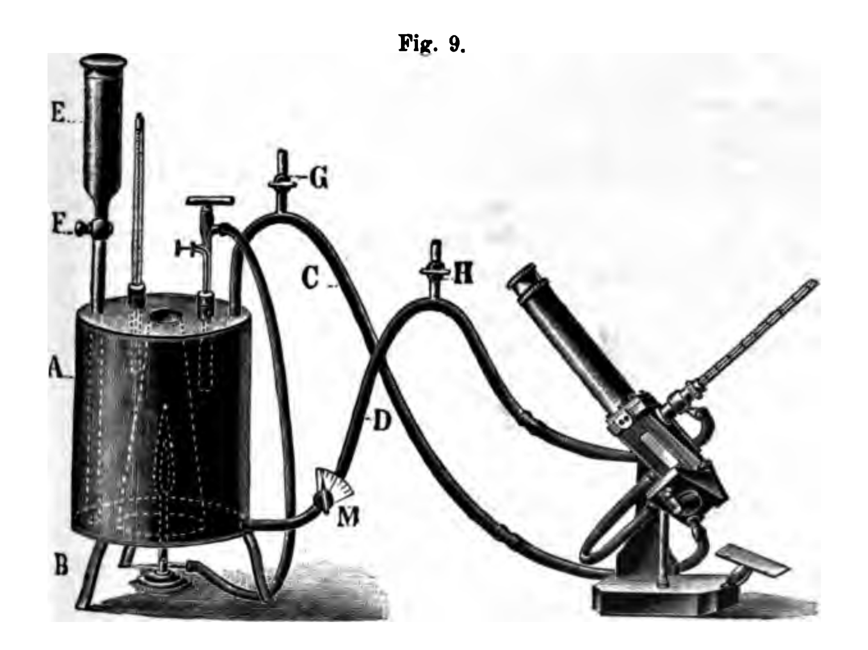
Dr. J. J. L. van Rijn.

(Director der landwirthschaftlichen Reichsversuchsstation **Maastricht.**)

Bekanntlich hat jeder Chemiker oder Physiker von Zeit zu Zeit mit Instrumenten zu arbeiten, bei deren Anwendung eine höhere Temperatur vorhanden sein muss.

Bis jetzt sind zu diesem Zwecke verschiedene Warmwasser-Erzeugungs-pparate construirt worden, die jedoch sämmtlich der Wasserleitung edürfen, und wobei auch meistens noch die Gasleitung unentbehrlich t. Abgesehen davon, dass es viele Laboratorien in kleinen Orten ibt, welche keine Wasserleitung besitzen, ist auch dort, wo die Wasser-itung zur Verfügung steht, die Verwendung derselben für den in Rede ehenden Zweck mit vielen Beschwerden verbunden. Diese treten be-nders hervor, wenn man Wasser von constanter Temperatur erhalten ill, denn bekanntlich haben die Aenderungen in der Stromgeschwindig-eit, welche dadurch entstehen, dass die Leitung nicht immer in gleichem laasse in Anspruch genommen und der Druck also auch nicht immer er gleiche ist, auch fortwährende Temperatur-Veränderungen zur Folge. uch ist es oft sehr unbequem, dass der Apparat nur da aufgestellt erden kann, wo Wasserab- und -zulauf vorhanden ist. Ich habe nun ersucht einen Apparat zu construiren, bei dessen Gebrauch die er-ähnten Beschwerden vermieden werden. Dieser Apparat, dessen Con-ruction und Anwendung aus Figur 9 ersichtlich ist, leistet seit fast nem Jahre im Laboratorium der Rijkslandbouwproefstation in Maastricht ie vorzüglichsten Dienste.

Fig. 9.



Beschreibung des Apparates.

AA ist das ungefähr ein Liter fassende Wasserreservoir, welches in der Mitte einen conisch zulaufenden Hohlraum trägt, der die Heizung der inneren Seitenwände ermöglicht und als Schornstein für die Heizvorrichtung B dient. C und D sind Leitungsröhren, um das warme Wasser aus dem Reservoir nach dem Instrumente überzuführen. Der Apparat ist hier in Verbindung mit einem Butterrefractometer dargestellt, welche Verbindung mittelst zweier kleinen Stückchen Gummischlauchs stattfindet.

Das Einfüllrohr E reicht bis fast auf den Boden des Reservoirs und trägt einen Hahn F, um für etwaigen Transport den ganzen Apparat abschliessen zu können. Der Inhalt des Fülltrichters ist so gewählt, dass beim Erwärmen des Wassers dasselbe durch die Ausdehnung nicht überfliessen und sich beim Abkühlen nicht so weit zurückziehen kann, dass Luft durch das Trichterrohr in den Apparat eindringt. Die Leitungsröhren tragen 2 Hähne G und H, während in dem Rohr D noch ein gut regulirbarer Hahn M angebracht ist. In das Wasserreservoir taucht ein Thermometer und ein Thermoregulator.

Wie ersichtlich, ist das Princip der Heizung dasselbe, welches bei den gewöhnlichen Wasserheizungsapparaten für Gebäude angewendet wird. Um dasselbe aber für den Laboratoriumsgebrauch verwenden zu können, sind hier die Hähne G, H und M von wesentlicher Bedeutung. Es braucht hier kaum erwähnt zu werden, dass jede Luftblase in der Leitung die Wassercirculation ganz verhindert, es ist also wichtig, dass alle Luft aus dem sehr unregelmässigen Refractometer-Raum entfernt wird. Zu diesem Zwecke wird nun zunächst, nachdem der Heizapparat mit dem Refractometer verbunden ist, bei E so viel (am besten ausgekochtes) Wasser eingefüllt, bis dasselbe bei G in den geöffneten Hahn aufsteigt. Die Hähne G und M werden alsdann geschlossen, der Hahn H mit einem Gummischlauch verbunden (zweckmässig ist es, hier eine Waschflasche einzuschalten, zum Aufnehmen des übergesaugten Wassers) und an diesem Schlauch einige Augenblicke kräftig gesaugt, indem man gleichzeitig bei E Wasser eingiesst. Da der Hahn M geschlossen ist, muss das Wasser nothwendig durch das Rohr C nach dem Refractometer gehen und wird durch das kräftige Saugen sämmtliche Luft aus dem Apparat entfernt. Der Hahn H wird alsdann geschlossen und der Apparat ist für unbestimmt lange Zeit gebrauchsfertig.

Wenn eventuell Luft in das Reservoir gelangt, kann dieselbe durch den Hahn G entfernt werden. Mittelst des Hahnes M, welcher zur genauen Regulirung mit einem Zeiger versehen ist, kann man die Temperatur des Refractometers einstellen, ohne dass die Temperatur des Wasserreservoirs geändert wird. Da der Trichter E mit einem Deckel geschlossen wird, in welchem sich nur ein 1 *mm* grosses Loch befindet, ist eine Verdunstung des Wassers ausgeschlossen.

Die Hauptvortheile des neuen Apparates sind also:

I. Fortfall der Wasserleitungs-Benutzung. Der Apparat kann an jedem beliebigen Orte aufgestellt werden und arbeitet in Bezug auf den Wasserverbrauch billiger.

II. Constant bleibende Temperatur.

III. Regulirarbeit der Temperatur des geheizten Instrumentes ohne Aenderung des Wärmegrades des Wasserreservoirs.

IV. Heizung einer verhältnissmässig kleinen Wassermenge.

Für die Heizung auf höhere Temperaturen kann anstatt Wasser eine höher siedende Flüssigkeit verwendet werden. Obwohl der Heizapparat hier nur in Verbindung mit dem Butterrefractometer beschrieben ist, kann derselbe selbstredend für jedes zu heizende andere Instrument benutzt werden, wenn nur darauf geachtet wird, dass bei der Aufstellung die Hähne H und G die höchsten Punkte des Systems einnehmen.

Für das Butterrefractometer hat der Heizapparat noch die besondere Bedeutung, dass dasselbe mehr für die Marktcontrole anwendbar wird, was bis jetzt nur in sehr beschränktem Maasse der Fall war. Der Heizapparat wird in Verbindung mit dem Refractometer auf ein Brett festgeschraubt. Das Ganze wird in einen Kasten eingeschlossen und kann dann mit Leichtigkeit transportirt werden. Als Heizvorrichtung wird ein kleiner Spiritus- oder Petroleumbrenner benutzt, der nur so eingerichtet zu sein braucht, dass das Wasser im Reservoir nicht zum Sieden kommen kann, denn die Regulirung der Temperatur des Instrumentes findet durch den Hahn M statt.

Der Apparat ist unter No. 93173 gesetzlich geschützt und wird in bester Ausführung von der Firma Dr. H. Geissler's Nachfolger Franz Müller in Bonn a. Rh. geliefert.

Die maassanalytische Bestimmung des Wismuths durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.

Von

C. Reichard.

Bisher existirte keine brauchbare Methode zur quantitativen Bestimmung des Wismuths auf maassanalytischem Wege. Eine indirecte Methode, welche auf der Bestimmung der Chromsäure im chromsauren Wismuth beruht, wurde von mir bei der Bearbeitung von Chromsäureanalysen angegeben.

Zieht man die verschiedenen Verbindungen des Wismuths mit Halogenen und Sauerstoff in Erwägung, so findet man, dass nur eine einzige Oxydationsstufe des genannten Metalls für eine maassanalytische Bestimmung in Betracht kommen kann und auch diese nur unter den Bedingungen, welche ich bei dem Studium der Einwirkungsweise von arseniger Säure auf Metalloxyde aufgefunden habe.[1]) Die in Frage kommende Wismuthverbindung ist das Wismuthpentoxyd oder die Wismuthsäure. Beim Zugiessen einer alkalischen Lösung von arseniger Säure zu dieser Verbindung beginnt bereits in der Kälte eine schwache Reduction. Die rothe Farbe der Wismuthsäure wird heller und letztere geht bei anhaltendem Kochen völlig in weisses, beziehungsweise gelbliches Wismuthoxydhydrat über.[2]) Wässerige, respective ammoniakalische Lösungen von arseniger Säure bleiben ohne jede Einwirkung auf Wismuthpentoxyd. Da die Wismuthsäure ziemlich lange erwärmt werden muss, falls die Zersetzung eine vollständige sein soll, so versuchte ich eine schwefelsaure Lösung der arsenigen Säure.[3]) In der That entfärbt sich die rothe Wismuthverbindung innerhalb sehr kurzer Zeit. Jedoch bleibt die arsenige Säure, wie Titrirbestimmungen derselben ergeben haben, grösstentheils unverändert; der frei werdende Sauerstoff entweicht eben, ohne erstere zu oxydiren. Es kann also nur eine Reduction der Wismuthsäure, welche zu quantitativen Bestimmungen verwandt werden soll, mittelst alkalischer Lösungen von arseniger Säure in Frage kommen.

Zur Ausführung der Analyse verfährt man nach meinen Erfahrungen am zweckmässigsten in folgender Weise: Eine gewogene Menge der

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 1913 (1897).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 1916 (1897).

[3]) Am schnellsten und vollständigsten verläuft die Reduction bei Anwendung zugeschmolzener Rohre, wie sie zum Beispiel zu organischen Chlorbestimmungen benutzt werden. Man bringt die alkalische Flüssigkeit in ein Rohr und schmilzt dieses zu.

Wismuthverbindung wird mittelst Säuren in Lösung gebracht und dieser ein Ueberschuss von Alkali hinzugefügt. Sodann versetzt man die Flüssigkeit mit Chlorwasser in hinreichender Menge, oder besser, man leitet unter Erwärmen Chlorgas ein.[1]) Der Niederschlag wird darauf gekocht, bis die anfangs orangegelbe Farbe desselben in eine tief dunkelrothe[2]) übergegangen ist. Alsdann wird die Wismuthsäure mit Wasser übergossen und zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Lauge und des Chlors mehrmals abdecantirt. Nachdem dieses geschehen ist, setzt man eine genügende Menge einer Lösung von arseniger Säure in Natronlauge zu. Die Quantität der ersteren mag etwa 0,01 *g* As_2O_3 in 1 *cc* betragen. Die rothe Wismuthsäure wird hierauf so lange gekocht, bis sie völlig in weisses Oxydhydrat [$Bi_2(OH)_6$] übergegangen ist. Nach beendigter Reduction fügt man Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zu und filtrirt von dem weissen pulverartigen Rückstande, der sich in der Regel bildet, heiss ab. Das klare Filtrat wird mit Kaliumpermanganatlösung titrirt und dadurch der Rest der unoxydirt gebliebenen arsenigen Säure quantitativ bestimmt.

Erwähnt sei noch, dass es sich empfiehlt mit möglichst geringen Mengen von Wismuth zu arbeiten wegen der langen Reductionsdauer, welche grössere Quantitäten beanspruchen. Wesentlich verkürzt kann die Reduction dadurch werden, dass man viel stärkere Lösungen, als zur Reaction unbedingt nothwendig sind, anwendet und concentrirtere Aetzlaugen zu Hülfe nimmt.

Analytische Belege: Angewendet wurden je 0,050 *g* reines metallisches Wismuth. Nach der Oxydation zu Bi_2O_5 wurden je 2 *cc* einer 2procentigen alkalischen Lösung von arseniger Säure hinzugefügt und die Flüssigkeit, wie oben beschrieben, behandelt. Es ergab sich in beiden Fällen, dass 16,5 *cc* Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des Filtrats nöthig waren.

Weitere Veröffentlichungen bezüglich obiger Arsenmethode für andere Metalloxydationsstufen (Chromsäure, Mangansäure), für Nickel, Kobalt, Silber, sowie für einzelne organische Substanzen (Alkaloide) werde ich folgen lassen.

---

[1]) Leichter erfolgt die Oxydation bei directem Zusatz des Wismuthsalzes zu einer heissen Mischung von unterchlorigsaurem Natron und Aetznatronlauge.

[2]) Wie es scheint existirt die Wismuthsäure entweder in 2 Modificationen oder sie bildet ein Penthydroxyd, wie aus folgenden Thatsachen hervorgehen dürfte. Ehe man nämlich die rothe Modification erhält, ist der Körper orangegelb gefärbt, und man bekommt nach Behandlung desselben mit arseniger Säure etc. bei der Restbestimmung der letzteren genau dieselben Zahlen wie bei der rothen Wismuthsäure.

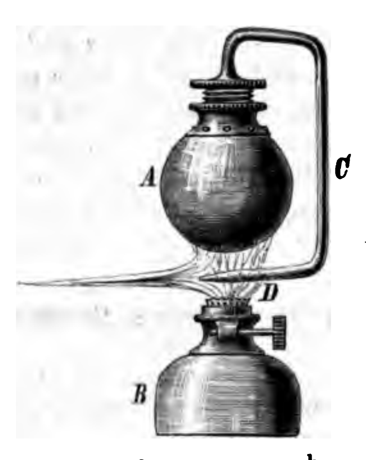
Sauerstoff- und Leuchtgasäolipile.

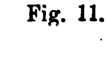
Von

A. Gawalowski.

In dem in Figur 10 abgebildeten schmiedeeisernen Kugelgefäss A wird ein Sauerstoff-erzeugendes Präparat (Braunstein-Kaliumchlorat, Braunstein-Natriumbisulfat, Baryumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd-Natriumbisulfat, Bleisuperoxyd-Natriumbisulfat etc.) durch die regulirbare Flamme der Spirituslampe B erhitzt; oder aber man vergast in A beste Steinkohle, Glycerin, Paraffin, Zucker, Stärkemehl etc. In letzterem Falle ist es empfehlenswerth, in A ausserdem etwa haselnussgrosse Coke-, Bimsstein- oder Backsteinstückchen einzulegen.

Fig. 10.

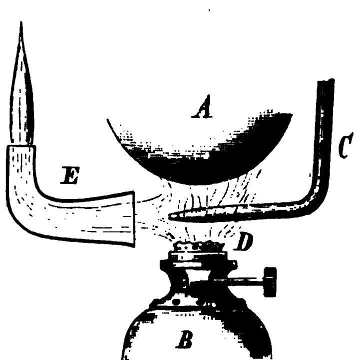




Das durch das Löthrohr C entweichende Gas legt einen Theil der Flamme des Flachbrenners D um. Die Lampe B kann auch, statt mit Spiritus, mit irgend einem anderen Brennmateriale, zum Beispiel glycerinhaltigem Spiritus, Petroleum, Brennöl etc. gefüllt werden.

Je nachdem man B in der Richtung a b verrückt, erzielt man eine Oxydations- oder Reductionsflamme von beliebiger Heizkraft. Soll die Heizflamme nach aufwärts gerichtet sein und beispielsweise für Aufschliessungen in Tiegeln etc. dienen, so bedient man sich der in Figur 11 versinnlichten Umlegevorrichtung E. Diese besteht aus einem Knietrichter, angefertigt aus starkem Schwarzblech, feuerfestem Thon oder Speckstein und ist auf einem separaten Gestell passend montirt, so dass derselbe jeder Zeit nach Belieben vor

Fig. 11.



die Stichflamme postirt oder, sobald eine horizontale Stichflamme für Löthrohrzwecke benöthigt wird, sofort wieder seitlich entfernt werden kann.

Durch diesen Trichter wird die ursprünglich der Äolipile horizontal entströmende Stichflamme nach aufwärts gerichtet wie in Fig. 11 ersichtlich.

Diese Gasäolipile dient ausser für Löthrohr- und Aufschliessungsarbeiten auch zu experimentalen Demonstrationszwecken in der Vorlesung und überhaupt dann, wenn Heiz- und Leuchteffecte von kürzerer Brenndauer ausgeführt werden sollen.

Die Firmen: Kähler & Martini—Berlin, F. Hugershoff—Leipzig und Rohrbeck's Nachfolger—Wien empfehle ich als für den Bezug dieser meiner Äolipile berechtigt.

Raitz-Brünn im October 1898.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Eine neue Form des Entladers für Funkenspectren von Lösungen beschreibt L. M. Dennis. [1])

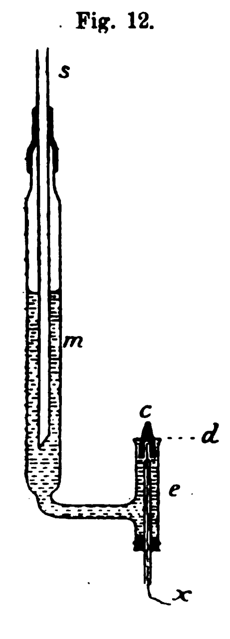
Die Vorrichtung ist in Figur 12 auf Seite 104 abgebildet und besteht aus dem bürettenähnlichen Glasstück m, in welches das unten schief abgeschnittene Glasrohr s mittelst eines Kautschukschlauchs eingesetzt ist. Dasselbe dient als Niveaurohr. x ist ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht und wird durch einen Stopfen festgehalten, c ist ein auf der Spitze des Platindrahtes sitzender Graphitconus, der etwas über den oberen Rand des Glasstückes e hinausragt. Die Füllung geschieht nach dem Herausnehmen von s und in geneigter Lage, alsdann wird s wieder eingesetzt und der Apparat in verticale Stellung gebracht, wobei e theilweise gefüllt wird. Durch Verschieben von s hat man es leicht in

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie 16, 19; vom Verfasser eingesandt.

der Hand eine Einstellung in der Weise zu bewerkstelligen, dass die Flüssigkeit an der Stelle d steht. Die bei Benutzung des Apparates verdampfende Flüssigkeit wird von m aus wieder ersetzt, indem Luft durch s eintritt und ein Steigen der Flüssigkeit in e bewirkt. Da, wo es nöthig ist mit Platinspitzen zu arbeiten, wird c einfach weggenommen und x so weit nach oben geschoben, bis die Spitze eben aus der Flüssigkeit herausragt.

Fig. 12.



Um ein Verspritzen nach dem Spalt des Spektroskops zu vermeiden, wird der Spalt durch eine 7,5 *cm* lange, 5 *cm* breite und ungefähr 1,5 *mm* dicke Glasplatte bedeckt. Die Glasplatte wird mittelst zweier Kautschukbänder vor dem Spalt festgehalten.

Torsionsviscosimeter empfiehlt O. S. Dovlittle[1]) an Stelle der Auslaufinstrumente zu verwenden, namentlich dann wenn es sich um die Vergleichung der Viscosität von Flüssigkeiten mit verschiedenem specifischem Gewicht handelt. In diesem Falle macht sich nämlich bei Auslaufviscosimetern der verschiedene Druck gleich hoher Flüssigkeitssäulen störend geltend.

Als Grundlage der Benutzung von Torsionsviscosimetern benutzt der Verfasser empirische Versuche mit Zuckerlösungen von bekanntem Gehalt.

Einen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten nach der Methode der communicirenden Röhren, beschreibt M. Lefebvre[2]). Die Vorrichtung besteht aus einer **W**-förmigen Röhrencombination. Sie ist eine Verbesserung des Babinet'schen Apparates und nach den Angaben des Verfassers von H. Geissler Nachfolger construirt. Die beiden äusseren längeren Schenkel des Röhrensystems sind oben mit kleinen Trichtern, an ihrer Verbindung mit den inneren kurzen Schenkeln je mit einem Einstellhahn versehen. Die kurzen Schenkel haben da, wo sie in einander gehen, einen gemeinsamen Hahn

[1]) The Journal of the American chemical Society **15**, 454.

[2]) Circular der Firma H. Geissler, Nachfolger, Fr. Müller, Bonn.

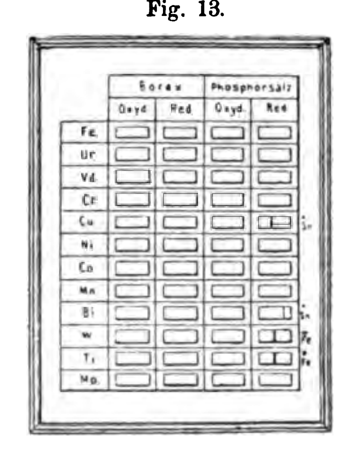
mit Trichter und sind mit Centimeter- und Millimetereintheilung (15 *cm* umfassend) versehen und zwar in der Weise, dass die Graduirung des linken Schenkels von unten nach oben, die des rechten von oben nach unten geht. Der linke äussere Schenkel besitzt in gleicher Höhe mit dem Nullpunkt seines kurzen Nachbarschenkels ebenfalls einen Nullpunkt, 30 *cm* höher an seinem oberen Ende eine Marke, 30 bezeichnet. Der rechte äussere Schenkel besitzt nur eine Marke und zwar in gleicher Höhe mit der Nullmarke seines Nachbarschenkels.

Will man den Apparat gebrauchen, so öffnet man den Hahn am oberen Ende der kurzen Schenkel und giesst Wasser durch den linken äusseren Schenkel bis zur Nullmarke ein. Die zu untersuchende Flüssigkeit gibt man nun in das rechte äussere Rohr bis die Niveaus auf den Nullmarken stehen, schliesst den Hahn der kurzen Schenkel und gibt dann in den linken äusseren Schenkel Wasser bis zur Marke 30. Dieses steigt in dem kurzen Schenkel während die Flüssigkeit im anderen Schenkel fällt, bis sich die Drucke ausgeglichen haben.

Da die Flüssigkeitsäulen sich umgekehrt verhalten wie ihre specifischen Gewichte, so ergibt sich das specifische Gewicht durch einfache Division der Niveaudifferenz zwischen innerem und äusserem Rohr der Flüssigkeit (erhalten durch Verdoppeln der am rechten kurzen Schenkel abgelesenen Zahl) in die Niveaudifferenz des Wassers, welche sich ergibt, wenn man die Höhe des Standes im kurzen Schenkel von 30 abzieht.

Eine Glastafel zum Vergleich mit Löthrohrproben hat V. Goldschmidt[1]) construirt. Dieselbe hat den Zweck, die bei der Untersuchung unbekannter Körper mit der Phosphorsalz- oder Boraxperle in der Oxydations- oder Reductionsflamme erhaltenen Färbungen sicherer deuten zu können, indem man sie mit den Färbungen entsprechend gefärbter Glasstückchen vergleicht, welche in der in Figur 13 angegebenen Weise auf Papier aufgeklebt sind.

Fig. 13.



1) Zeitschrift für Krystallographie etc. **29**, 33; vom Verfasser eingesandt.

Das Ganze kann in einer Kasette, die zur Aufbewahrung dient, nach Art der Reisespiegel schief aufgestellt werden.

Um die Intensität der etwa hergestellten Perle mit der eines Glases ähnlich zu machen, kann man zu tief gefärbte Perlen mit dem breiten Theil der Pincette in noch weichem Zustande zusammendrücken oder durch Zusatz von Flussmittel weiter verdünnen. Die schwache Färbung kommt entweder daher, dass zu wenig Substanz gelöst ist, oder dass nicht genug oxydirt resp. reducirt ist. Hat man sehr wenig Substanz, so arbeitet man mit kleinen Perlchen.

Es ist zu beachten, dass der Farbencharakter bei manchen Substanzen von der Menge des Gelösten abhängt, zum Beispiel bei Mischfarben zwischen Gelb und Grün tritt der gelbe Ton um so mehr hervor, je mehr man verdünnt. Besonders auffallend ist dies bei Molybdänsäure in Phosphorsalz. Gelbe Farben werden bei starker Färbung der Perle mehr braun oder rothbraun, zum Beispiel Eisen in Borax bei Oxydation.

Zum Vergleich müssen die Perlen vollkommen abgekühlt sein, ausserdem geschieht der Vergleich nur bei Tageslicht, und um die Tafel vortheilhaft benutzen zu können, empfiehlt es sich, vorher die Versuche durchzuprobiren. Nachfolgende Bemerkungen zu den einzelnen Reactionen sind im Wortlaut niedergegeben:

Im Folgenden bedeuten ***B*** = Borax, ***Ph*** = Phosphorsalz, ***O*** = Oxydation, ***R*** = Reduction.

Fe. Ur. Vd. Cr bilden eine Gruppe. Sie färben gelb und grün, allenfalls braun. Ihre Unterscheidung erfordert besondere Aufmerksamkeit.

Fe. Ur färben in ***B*** (***O*** und ***R***) gleich. Sie unterscheiden sich in ***Ph.***

Fe. Ur. BO. Weingelb, bei stärkerer Sättigung mehr röthlich bis rothbraun. Beide in ***B*** nicht zu unterscheiden.

Fe. Ur. BR. Bräunlichgrün, flaschengrün; bei beiden gleich. Die Perle um so grüner, je besser reducirt und je weniger gelöst ist.

Fe. PhO. Farblos. In der Hitze ist wohl die Perle rothbraun, aber sie entfärbt sich mit der Abkühlung. Auch bei starker Sättigung nach Abkühlung nur ein leichter gelblicher Ton. Erscheint ein bräunlicher Ton, so rührt er von ungenügender Oxydation her, besonders bei Auflösung von viel *Fe.*

Ur. PhO. Gelb fluorescirend in grün, wie die käuflichen Urangläser. Besonders deutlich ist der grüne Schein, wenn man nicht zu wenig Uran löst und längs dem Draht, das heisst durch die Perle nach ihrem grössten Durchmesser schaut.

Fe. PhR. Rauchbraun, wie Rauchquarz. Unterschied von *Ur.* Soll die Färbung deutlich sein, so ist viel *Fe* zu lösen.

Ur. PhR. Smaragdgrün. Unterschied von *Fe.*

Vd. BO. Weingelb (Unterschied von *Cr*). Es ist viel zu lösen, damit die Färbung deutlich wird, und gut zu oxydiren, damit sie nicht grün wird.

Cr. BO. Gelblichgrün. Zum Unterschied von *Fe. Ur. Vd* wird auch bei bester Oxydation die Perle nicht rein gelb. Der gelbe Ton der grünen Perle wird nur bei guter Oxydation erhalten, sonst hat sie das reine Grün der Reduction.

Vd. BR. Grün, reiner als bei *Fe. Ur* (Unterschied von diesen), aber nicht rein smaragdgrün. Etwa wie die Sulzbacher Epidote.

Cr. BR. Smaragdgrün. Unterschied von *Fe. Ur. Vd.*

Vd. PhO. Bei guter Oxydation gelb. Unterschied von *Cr.* Es ist nöthig, gut zu oxydiren und dies Gelb zu erhalten, um Verwechslung mit *Cr* zu vermeiden.

Vd. PhR. Smaragdgrün, wie *Ur. Cr.*

Cr. PhOR. Beide grün. Unterschied von *Fe. Ur. Vd.* Bei Reduction dunkler und noch reiner smaragdgrün. Man bemerkt den Unterschied nur, wenn man beide Perlen neben einander hält.

Cu. BO. In der Hitze grün. Erst nach vollständiger Abkühlung erhält die Perle die himmelblaue Farbe der Tafel.

Cu. BR. Die Reduction ist nicht am Platindraht auszuführen, sondern mit der abgestossenen Perle in einer Vertiefung auf Kohle. Bei guter Reduction scheidet sich alles Kupfer am Boden der Perle aus und diese wird farblos. Auf der Tafel ist dies durch das Kupferblättchen unter dem farblosen Glase angedeutet. Ist sehr viel *Cu* gelöst, so gelingt die vollständige Entfärbung der Perle nicht, sie behält einen bläulichen Ton. Zerstösst man die Perle zwischen Papier und reibt sie unter Wasser im Achatmörser auf, so erscheinen rothe Flittern oder Körner von metallischem Kupfer. Bei unvollständiger Reduction ist die Perle trüb von ausgeschiedenem rothem Oxydul und Kupfer.

Cu.PhO. Die blaue Farbe auch hier erst nach Abkühlung; in der Wärme grün.

Cu.PhR. Auf Kohle. Die Abscheidung des *Cu* als Metall und Entfärbung der Perle, wie in Borax, gelingt nicht. Die Perle bleibt blau, getrübt durch ausgeschiedenes rothes Oxydul.

Setzt man ein Stückchen metallisches Zinn zu und schmilzt auf Kohle ein, so dass die Perle und das Metallkorn einen Augenblick zusammen flüssig sind, so erscheint nach Abkühlung die Perle undurchsichtig und siegellackroth. Diese Reaction ist durch die rechte Hälfte des Gläschens auf der Tafel angedeutet.

Ni.BO. Kastanienbraun mit einem Stich in's Violette.

Ni.BR. Ausscheidung von metallischem *Ni* als schwarzgraues Pulver. Das Pulver vereinigt sich nicht zu Körnchen, bleibt vielmehr so fein, dass es auch unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung als Pulver erscheint. Die Perle nimmt dabei einen mehr grauvioletten Ton an. Die Reduction kann am Platindraht geschehen.

Stösst man die Perle ab und reducirt unter Zusatz eines Goldkörnchens, so sammelt sich das *Ni* im Gold und kann nach dem Herausnehmen und Reinigen des Goldkörnchens durch oxydirendes Auflösen aus der Legirung in ***Ph*** nachgewiesen werden. Nachweis von *Ni* neben *Co.*

Ni.Ph.OR. Gelb. Trübung durch ausgeschiedenes Metall in Reduction nicht zu beobachten. Hier wie bei *Cu* vollzieht sich die Reduction leichter in ***B*** als in ***Ph.***

Co.BOR.PhOR. Alle gleichmässig smalteblau, die Reaction ist besonders in Borax sehr empfindlich.

Mn.BO. Bräunlichviolett: stark färbend.

Mn.BR.PhR. Farblos. Es bedarf guter Reduction, um die Perle zu entfärben. Ist sehr viel *Mn* gelöst, so bleibt auch bei guter Reduction ein schwacher violetter Ton.

Mn.PhO. Röthlichviolett. Spuren von *Mn* werden nachgewiesen, indem man die *Mn*-haltige Phosphorsalzperle heiss in Salpeter taucht, ohne sie auf's Neue mit der Flamme zu behandeln. Die Perle schwillt auf und färbt sich röthlich violett.

Bi.Ph. Gibt mit metallischem Zinn auf Kohle eine charakteristische Reaction. Bei gleicher Behandlung wie bei *Cu* wird die Perle grau und undurchsichtig. Die Reaction ist empfindlich.

W.PhR. Lavendelblau. Viel auflösen. Bei zu langer Reduction wird die Perle trüb und grau Eine Phosphorsalzperle mit *W* und *Fe* wird bei der Reduction rothbraun. Das bedeutet das zweite halbe Gläschen der Tafel. Die Farbe hängt ab vom Verhältniss *Fe* : *W*. Je mehr *Fe*, desto ähnlicher wird die Farbe dem rauchbraunen *Fe. PhR.*

Ti. PhR. Violett; bei Gegenwart von *Fe* braun. Das bedeutet die zweite Hälfte des Gläschens der Tafel. Der Farbenton hängt ab von dem Verhältniss *Fe* : *Ti*.

Mo. BO. Farblos bei guter Oxydation, sonst leicht die Trübung und Graufärbung der Reduction.

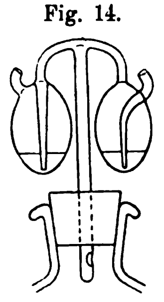
Mo. BR. Ausscheidung schwarzgrauen Pulvers. Die Perle nimmt dabei einen gelblichen Ton an. Unter Umständen erscheint die Perle undurchsichtig. Zusammendrücken oder Verdünnen gibt dann das Bild der Tafel.

Mo. PhO. Gelbgrün. Mit der Menge des Gelösten nimmt das Gelb im Farbenton zu. Bei sehr viel *Mo* wird die Perle gelb, ähnlich wie *Ni.PhO*, bei wenig *Mo* grün, ähnlich wie *Vd.BR.* Das Glas der Tafel zeigt einen mittleren Farbenton.

Mo. PhR. Grüner und dunkler als *Mo. PhO.* Auch diese Perle ist um so gelber, je mehr *Mo* gelöst ist.

Einen neuen Exsiccator-Aufsatz, den O. Reitmair in Gemeinschaft mit H. Jordan [1]) construirt hat, stellt die Figur 14 dar. Das in den Gummistopfen eingesetzte Glasrohr ist unten zugeschmolzen, aber mit einer kleinen seitlichen Oeffnung versehen und steht in Verbindung mit den beiden Glasbirnen, die mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure gefüllt werden. Die eine der Birnen (links) gestattet der erwärmten Luft des Exsiccators vermittelst der ausgezogenen, in die Schwefelsäure tauchenden Röhre, den Austritt, während die Birne rechts es ermöglicht, dass durch das Ansatzröhrchen beim Abkühlen des Innern des Exsiccators Luft eintreten kann, ohne dass dieser ein grösserer Widerstand entgegen gesetzt wird, und ohne dass die Schwefelsäure in den Birnen zu stark nach aufwärts geschleudert wird.

Fig. 14.



[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 613; von den Verfassern eingesandt.

Einen neuen Beitrag zur Frage der Aufbewahrung von Carbolsäure bringt W. v. Hankó[1]) anlässlich einer Arbeit von Balland, der die Aufbewahrung der genannten Säure in Aluminiumflaschen empfiehlt, weil dieses Metall selbst bei 60—70° noch nicht angegriffen wird. Hankó hält Zinngefässe für geeigneter wegen der Billigkeit des Zinns und seiner noch höheren Widerstandsfähigkeit.

Um das Rothwerden der Carbolsäure zu vermeiden, welches bekanntlich auf eine Oxydation zurückgeführt worden ist, setzt Hankó der Säure eine kleine Menge Zinnchlorür zu. Häufiges Schmelzen an der Luft trägt am Meisten zur Rothfärbung bei. Anstatt Zinngefässe kann man auch verzinnte Eisengefässe benutzen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure lässt sich nach den Erfahrungen von Julius Zellner[2]) ohne weiters auf acidimetrischem Wege mit Hülfe von Kalilauge und Phenolphtaleïn ausführen, wenn man zu der Säure einen ziemlichen Ueberschuss von Alkali setzt, kurze Zeit aufkocht und heiss zurücktitrirt. Die so erhaltenen Zahlen stimmen hinreichend mit den gewichtsanalytisch gefundenen überein.

Titrirt man in der Kälte, so findet man unter einander stimmende, aber bedeutend zu niedrige Zahlen. Die Differenzen zwischen Maass- und Gewichtsanalyse betragen bis zu einem Procent und darüber. Zu berücksichtigen ist auch, dass man sowohl bei der Titration wie der Gewichtsanalyse die vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als Fluorwasserstoffsäure mit bestimmt, so dass sich nur die Gesammtmenge an freier Säure und nicht die wirklich vorhandene Flusssäure ergibt.

Bei der Analyse der Flusssäure vermeidet der Verfasser nach Möglichkeit die Anwendung von Platingefässen und benutzt beim Ab-

[1]) Chemiker-Zeitung, **19**, 1143.

[2]) Monatshefte f. Chemie **18**, 749 (1897).

wägen derselben ein cylindrisches Hartgummigefäss. Der Boden dieses Gefässes hat einen durchbohrten Ansatz; an diesen wird mit Hülfe eines Stückchens Paragummischlauches, welcher mit einem Quetschhahn geschlossen werden kann, ein kleines, in eine feine Spitze endendes Hartgummiröhrchen befestigt, um ein tropfenweises Ausfliessen der Säure zu ermöglichen. Der kleine Apparat wiegt in gefülltem Zustande etwa 60 *g*. Derselbe wird mit Hülfe eines Platindrahtes an der Wagschale befestigt und gewogen. Durch Oeffnen des Quetschhahnes wird dann eine beliebige Menge ausfliessen gelassen und die ausgeflossene Säure durch Zurückwägen bestimmt.

Auch zum genauen Abmessen bestimmter Volumina von Flusssäure hat Zellner einen besonderen Apparat construirt, dessen nähere Beschreibung hier jedoch zu weit führen würde.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flusssäure verwendet der Verfasser Hartgummipyknometer, welche allerdings den Nachtheil haben, dass sie schwer bis zur Gewichtsconstanz trocken zu bekommen sind, weshalb es sich empfiehlt, den Boden zum Abschrauben einzurichten. Für mindergradige Flusssäure kann man sich zweckmässig eines Senkkörpers bedienen, dessen metallener Kern mit einer dicken Schicht von Hartpech überzogen ist; in dasselbe wird ein feiner Platindraht eingeschmolzen [1].

Fluorwasserstoffsäuren verschiedener Provenienz zeigen oft ziemlich verschiedene specifische Gewichte bei nahezu gleichem Procentgehalt an freier Säure, weil Verunreinigung durch Kieselfluorwasserstoffsäure die Dichte sehr beeinflusst. Die sonstigen Verunreinigungen der Flusssäure betragen nur einige Tausendstel Procente und bestehen aus Farbstoff und etwas Eisen, welche aus den Gummigefässen herrühren.

Zur Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure benutzt B. Grützner [2]) das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Chlorsäure. Setzt man zu einer verdünnten Auflösung eines Nitrits in Wasser Kaliumchlorat und Silberlösung, so erfolgt nach dem Ansäuern

---

[1]) Die Angabe Bineau's, dass die Säure von 1,15 specifischem Gewicht 35,35 % HFl enthält, ist nicht richtig, denn Zellner fand in nahezu chemisch reiner Säure vom specifischen Gewicht 1,148 einen Gehalt von 41,1 % HFl.

[2]) Archiv der Pharmacie **235**, 241 (1897).

mit Salpetersäure alsbald eine Fällung von Chlorsilber, indem die Chlorsäure durch salpetrige Säure im Sinne der Gleichung

$$3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$$

zu Chlorwasserstoffsäure reducirt wird. Die Reaction verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten quantitativ.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Nitrite verfährt man folgendermaassen: 0,1—0,2 *g* des Nitrits werden in annähernd 500 *cc* Wasser gelöst, die Lösung wird in einer etwa 1 *l* fassenden Glasstöpselflasche mit einer überschüssigen Menge chloridfreiem Kaliumchlorat (etwa 0,5 *g*) und einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung (25—50 *cc*) versetzt und darauf mit Salpetersäure, oder auch verdünnter Schwefelsäure, stark angesäuert. Das Gemisch bleibt einige Minuten in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf der Ueberschuss der nicht gebundenen Silberlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung oder nach der Volhard'schen Methode mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurückbestimmt wird. Die Menge des vorhandenen Nitrits berechnet sich aus der gebundenen Menge Silberlösung, deren Wirkungswerth sich nach obiger Gleichung berechnen lässt.

Nach einem von dem Verfasser mit reinem, krystallisirtem Silbernitrit ausgeführten Versuche liefert die angegebene Methode genaue Resultate. Dieselbe ist dabei rasch ausführbar und benöthigt nur die in jedem Laboratorium vorräthigen Maassflüssigkeiten; auch kann die maassanalytische Bestimmung bei einem und demselben Versuch leicht durch die Gewichtsanalyse controlirt werden.

Sollte das zu untersuchende Nitrit chlorhaltig sein, so muss in einer zweiten Probe eine directe Titration mit Silberlösung vorgenommen werden. Die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung sind dann von der bei der Nitritbestimmung gefundenen Silberlösung in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung der Untersalpetersäure in der rothen, rauchenden Salpetersäure lässt man die letztere zunächst in eine grosse Menge Wasser einfliessen, wobei eine Umsetzung des Stickstofftetroxyds unter Bildung von salpetriger Säure nach folgender Gleichung stattfindet:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Damit hierbei jeder Verlust durch etwaiges Auftreten von Stickoxyd vermieden wird, ist es unerlässlich, dass man die rauchende Salpetersäure in eine grössere Menge etwas bewegten, kalten Wassers eingiesst.

Bei Ausführung einer Bestimmung lässt man daher 5 *cc* der Säure aus einer Pipette in dünnem Strahl in annähernd $^3/_4$ *l* destillirtes Wasser, welches in sanfter, kreisender Bewegung gehalten wird, einfliessen und zwar so, dass die Ausflussöffnung der Pipette sich dicht über der Oberfläche des Wassers befindet. Letzterem werden zuvor 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung und etwa 1 *g* Kaliumchlorat zugesetzt. Das Gemisch wird in geschlossener Glasstöpselflasche unter zeitweiligem Umschütteln 10 bis 15 Minuten sich selbst überlassen, dann mit Eisenalaun versetzt und der Ueberschuss der Silberlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zurückbestimmt. Die Gehaltsberechnung der rauchenden Salpetersäure auf Untersalpetersäure ergibt sich aus den obigen Gleichungen.

Versuche des Verfassers, die Nitrite auf jodometrischem Wege zu bestimmen, indem man dieselben bei Gegenwart von freier Säure auf Jodkalium einwirken lässt, führten nicht zu brauchbaren Resultaten.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen nach der Methode von Charlotte Fairbanks[1]) macht Sahlbom[2]) eine Mittheilung. Diese Methode gründet sich auf die Erfahrung, dass Molybdäntrioxyd (MoO_3) in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_5 reducirt und dieses in alkalischer Lösung von Jod wieder oxydirt wird. Die hierbei stattfindenden Reactionen werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

$$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + 2\,J,$$
$$Mo_2O_5 + J_2 + H_2O = 2\,MoO_3 + 2\,HJ.$$

Das Phosphorammoniummolybdat hat nach Blair und Whitefield die Zusammensetzung: $24\,MoO_3, P_2O_5, 3\,(NH_4)_2O, 2\,H_2O$ und enthält auf 100 Theile Molybdänsäureanhydrid 1,794 Theile Phosphor. Da der hohe Molybdänsäuregehalt den Verbrauch einer grossen Jodmenge bedingt, muss die Methode eine grosse Genauigkeit besitzen.

Zur Bereitung der von Fairbanks benutzten Molybdänlösung löst man 100 *g* Molybdänsäure in 400 *cc* Wasser und 80 *cc* concentrirtem Ammoniak und giesst die Lösung nach dem Filtriren in eine Mischung von 300 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und 700 *cc* Wasser. Diese Lösung ist sehr haltbar.

Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man zunächst in üblicher Weise, verdünnt die nach dem Verdampfen mit Salpetersäure erhaltene

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 117 (1896).

2) Teknisk Tidskrift; Berg- und Hüttenmännische Zeitung **56**, 83 (1897).

Lösung auf mindestens 150 *cc* und erhitzt im Kolben auf dem Wasserbade bis auf 85° C. Hierauf setzt man rasch 40 *cc* von obiger Molybdänlösung hinzu und schüttelt den Kolben 5 Minuten lang. Man filtrirt durch Asbest, bringt das Filter, nach dem Auswaschen mit 10procentiger Salpetersäure, in einen Erlenmeyer'schen Kolben und spült den Fällungskolben mit einem Gemisch von 5 *cc* Ammoniak und 10 *cc* Wasser aus. Zur Lösung des Niederschlags werden 25 *cc* starke Salzsäure und 0,5 *g* Jodkalium zugesetzt und dann wird genau auf 25 *cc* eingekocht. Nach Zusatz von etwas Weinsäure neutralisirt man annähernd mit Natronlauge, gibt einen grossen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzu und lässt schnell aus einer Bürette etwas überschüssige Jodlösung zufliessen. Den Jodüberschuss titrirt man nach einigem Stehen mit einer Lösung von arseniger Säure zurück. Das verbrauchte Jod verhält sich zu der vorhandenen Molybdänsäure wie 126,85 : 144. Der Analysenfehler erreichte bei den angeführten Phosphorbestimmungen selten 0,001 Procent.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl bringt O. Herting[1]) die sogenannte Emmerton'sche Methode[2]), welche bereits mehrfach modificirt worden ist, in folgender Abänderung zur Anwendung:

1 *g* Roheisen wird in 50 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht gelöst und zum Kochen erhitzt. Nach dem Zufügen von 20 *cc* einer Kaliumpermanganatlösung (8 *g* : 1 *l*) wird 2 Minuten gekocht und nun aus einer Pipette tropfenweise eine gesättigte Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung zugesetzt, um den braunen Mangandioxydniederschlag wieder vollständig in Lösung zu bringen. Man kocht nun weitere 2 Minuten, versetzt mit 5 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht, rührt um und lässt eben absitzen. Nach dem Abfiltriren und zweimaligem Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser gibt man, wenn die Temperatur des Filtrats auf 65—50° C. gesunken ist, dieses in ein Becherglas, welches 80—100 *cc* auf 50° C. erwärmte Molybdänlösung enthält. Man rührt eine Minute lang um und lässt die Fällung 10 bis 15 Minuten bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, spritzt denselben mit verdünnter Molybdänlösung zusammen und wäscht mit saurer Ammoniumsulfatlösung (10 *g* $[NH_4]_2 SO_4$ + 20 *cc* H_2SO_4 in 1 *l*)

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 138 (1897).
[2]) Diese Zeitschrift **31**, 71 (1892).

bis zur vollständigen Entfernung des Eisens aus. Man behandelt nun den gelben Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak und wäscht das Filter zweimal mit warmem Wasser nach; die Lösung wird in einen kleinen, mit etwa 10 *g* Zink beschickten Erlenmeyer'schen Kolben filtrirt, welchen man nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) mit einem Trichter bedeckt und 8 Minuten auf eine heisse Eisenplatte stellt. Inzwischen hat man ein schnell filtrirendes Filter vorbereitet, welches die ganze Flüssigkeit zu fassen vermag. Man filtrirt, wäscht einmal mit kaltem Wasser nach und titrirt sofort mit Permanganatlösung, bis die Flüssigkeit aus braun, grün, portweinfarbig schliesslich farblos wird und einige Tropfen mehr deutliche Rosafärbung bewirken. Der Werth von 1 *cc* Permanganatlösung für Eisen multiplicirt mit 0,0164 gibt den Werth für Phosphor.

Für Stahl und Puddeleisen werden 5 *g* in Arbeit genommen und 90 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht verwendet. Die Menge der Permanganatlösung, welche zum Ueberführen der phosphorigen Säure in Phosphorsäure etc. dient, ist dieselbe wie bei 1 *g* Roheisen, es wird aber der Zusatz an concentrirter Salpetersäure auf 10 *cc* erhöht und das Abfiltriren des unlöslichen Rückstandes (Graphit und Kieselsäure) unterlassen.

Nach den mitgetheilten Beleganalysen lieferte die Methode gut übereinstimmende Resultate mit der Wägung als pyrophosphorsaure Magnesia, während die directe Wägung des Molybdänniederschlags auf dem Filter theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe ergab. Die Methode lässt sich ausserdem bei Roheisen in einem Zeitraume von 65 Minuten, bei Stahl und Puddeleisen in 45 Minuten ausführen.

Unter den von dem Verfasser mitgetheilten Erfahrungsergebnissen ist hervorzuheben, dass sich, wie auch schon von anderer Seite bemerkt, eine Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht besser zur Lösung von Eisen und Stahl eignet als die sonst gebräuchliche von 1,18 oder 1,20 specifischem Gewicht.

Die Anwendung des umständlichen von Cl. Jones[1]) in Vorschlag gebrachten Reductionsapparates gewährt keine besondere Zeitersparniss; dieselben Dienste leistet ein schnell filtrirendes Filter, welches mit einigen Stückchen Zink belegt ist.

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 597 (1890).

Lösung auf mindestens 150 *cc* und erhitzt im Kolben auf dem Wasserbade bis auf 85 ° C. Hierauf setzt man rasch 40 *cc* von obiger Molybdänlösung hinzu und schüttelt den Kolben 5 Minuten lang. Man filtrirt durch Asbest, bringt das Filter, nach dem Auswaschen mit 10procentiger Salpetersäure, in einen Erlenmeyer'schen Kolben und spült den Fällungskolben mit einem Gemisch von 5 *cc* Ammoniak und 10 *cc* Wasser aus. Zur Lösung des Niederschlags werden 25 *cc* starke Salzsäure und 0,5 *g* Jodkalium zugesetzt und dann wird genau auf 25 *cc* eingekocht. Nach Zusatz von etwas Weinsäure neutralisirt man annähernd mit Natronlauge, gibt einen grossen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzu und lässt schnell aus einer Bürette etwas überschüssige Jodlösung zufliessen. Den Jodüberschuss titrirt man nach einigem Stehen mit einer Lösung von arseniger Säure zurück. Das verbrauchte Jod verhält sich zu der vorhandenen Molybdänsäure wie 126,85 : 144. Der Analysenfehler erreichte bei den angeführten Phosphorbestimmungen selten 0,001 Procent.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl bringt O. Herting[1]) die sogenannte Emmerton'sche Methode[2]), welche bereits mehrfach modificirt worden ist, in folgender Abänderung zur Anwendung:

1 *g* Roheisen wird in 50 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht gelöst und zum Kochen erhitzt. Nach dem Zufügen von 20 *cc* einer Kaliumpermanganatlösung (8 *g* : 1 *l*) wird 2 Minuten gekocht und nun aus einer Pipette tropfenweise eine gesättigte Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung zugesetzt, um den braunen Mangandioxydniederschlag wieder vollständig in Lösung zu bringen. Man kocht nun weitere 2 Minuten, versetzt mit 5 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht, rührt um und lässt eben absitzen. Nach dem Abfiltriren und zweimaligem Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser gibt man, wenn die Temperatur des Filtrats auf 65—50 ° C. gesunken ist, dieses in ein Becherglas, welches 80—100 *cc* auf 50 ° C. erwärmte Molybdänlösung enthält. Man rührt eine Minute lang um und lässt die Fällung 10 bis 15 Minuten bei einer 60 ° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, spritzt denselben mit verdünnter Molybdänlösung zusammen und wäscht mit saurer Ammoniumsulfatlösung (10 *g* $[NH_4]_2 SO_4$ + 20 *cc* H_2SO_4 in 1 *l*)

---

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 138 (1897).

[2]) Diese Zeitschrift **31**, 71 (1892).

bis zur vollständigen Entfernung des Eisens aus. Man behandelt nun den gelben Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak und wäscht das Filter zweimal mit warmem Wasser nach; die Lösung wird in einen kleinen, mit etwa 10 *g* Zink beschickten Erlenmeyer'schen Kolben filtrirt, welchen man nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) mit einem Trichter bedeckt und 8 Minuten auf eine heisse Eisenplatte stellt. Inzwischen hat man ein schnell filtrirendes Filter vorbereitet, welches die ganze Flüssigkeit zu fassen vermag. Man filtrirt, wäscht einmal mit kaltem Wasser nach und titrirt sofort mit Permanganatlösung, bis die Flüssigkeit aus braun, grün, portweinfarbig schliesslich farblos wird und einige Tropfen mehr deutliche Rosafärbung bewirken. Der Werth von 1 *cc* Permanganatlösung für Eisen multiplicirt mit 0,0164 gibt den Werth für Phosphor.

Für Stahl und Puddeleisen werden 5 *g* in Arbeit genommen und 90 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht verwendet. Die Menge der Permanganatlösung, welche zum Ueberführen der phosphorigen Säure in Phosphorsäure etc. dient, ist dieselbe wie bei 1 *g* Roheisen, es wird aber der Zusatz an concentrirter Salpetersäure auf 10 *cc* erhöht und das Abfiltriren des unlöslichen Rückstandes (Graphit und Kieselsäure) unterlassen.

Nach den mitgetheilten Beleganalysen lieferte die Methode gut übereinstimmende Resultate mit der Wägung als pyrophosphorsaure Magnesia, während die directe Wägung des Molybdänniederschlags auf dem Filter theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe ergab. Die Methode lässt sich ausserdem bei Roheisen in einem Zeitraume von 65 Minuten, bei Stahl und Puddeleisen in 45 Minuten ausführen.

Unter den von dem Verfasser mitgetheilten Erfahrungsergebnissen ist hervorzuheben, dass sich, wie auch schon von anderer Seite bemerkt, eine Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht besser zur Lösung von Eisen und Stahl eignet als die sonst gebräuchliche von 1,18 oder 1,20 specifischem Gewicht.

Die Anwendung des umständlichen von Cl. Jones[1]) in Vorschlag gebrachten Reductionsapparates gewährt keine besondere Zeitersparniss: dieselben Dienste leistet ein schnell filtrirendes Filter, welches mit einigen Stückchen Zink belegt ist.

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 597 (1890).

Lösung auf mindestens 150 *cc* und erhitzt im Kolben auf dem Wasserbade bis auf 85° C. Hierauf setzt man rasch 40 *cc* von obiger Molybdänlösung hinzu und schüttelt den Kolben 5 Minuten lang. Man filtrirt durch Asbest, bringt das Filter, nach dem Auswaschen mit 10procentiger Salpetersäure, in einen Erlenmeyer'schen Kolben und spült den Fällungskolben mit einem Gemisch von 5 *cc* Ammoniak und 10 *cc* Wasser aus. Zur Lösung des Niederschlags werden 25 *cc* starke Salzsäure und 0,5 *g* Jodkalium zugesetzt und dann wird genau auf 25 *cc* eingekocht. Nach Zusatz von etwas Weinsäure neutralisirt man annähernd mit Natronlauge, gibt einen grossen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzu und lässt schnell aus einer Bürette etwas überschüssige Jodlösung zufliessen. Den Jodüberschuss titrirt man nach einigem Stehen mit einer Lösung von arseniger Säure zurück. Das verbrauchte Jod verhält sich zu der vorhandenen Molybdänsäure wie 126,85 : 144. Der Analysenfehler erreichte bei den angeführten Phosphorbestimmungen selten 0,001 Procent.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl bringt O. Herting[1]) die sogenannte Emmerton'sche Methode[2]), welche bereits mehrfach modificirt worden ist, in folgender Abänderung zur Anwendung:

1 *g* Roheisen wird in 50 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht gelöst und zum Kochen erhitzt. Nach dem Zufügen von 20 *cc* einer Kaliumpermanganatlösung (8 *g* : 1 *l*) wird 2 Minuten gekocht und nun aus einer Pipette tropfenweise eine gesättigte Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung zugesetzt, um den braunen Mangandioxydniederschlag wieder vollständig in Lösung zu bringen. Man kocht nun weitere 2 Minuten, versetzt mit 5 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht, rührt um und lässt eben absitzen. Nach dem Abfiltriren und zweimaligem Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser gibt man, wenn die Temperatur des Filtrats auf 65—50° C. gesunken ist, dieses in ein Becherglas, welches 80—100 *cc* auf 50° C. erwärmte Molybdänlösung enthält. Man rührt eine Minute lang um und lässt die Fällung 10 bis 15 Minuten bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, spritzt denselben mit verdünnter Molybdänlösung zusammen und wäscht mit saurer Ammoniumsulfatlösung (10 *g* $[NH_4]_2SO_4$ + 20 *cc* H_2SO_4 in 1 *l*)

---

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 138 (1897).

[2]) Diese Zeitschrift **31**, 71 (1892).

bis zur vollständigen Entfernung des Eisens aus. Man behandelt nun den gelben Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak und wäscht das Filter zweimal mit warmem Wasser nach; die Lösung wird in einen kleinen, mit etwa 10 *g* Zink beschickten Erlenmeyer'schen Kolben filtrirt, welchen man nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) mit einem Trichter bedeckt und 8 Minuten auf eine heisse Eisenplatte stellt. Inzwischen hat man ein schnell filtrirendes Filter vorbereitet, welches die ganze Flüssigkeit zu fassen vermag. Man filtrirt, wäscht einmal mit kaltem Wasser nach und titrirt sofort mit Permanganatlösung, bis die Flüssigkeit aus braun, grün, portweinfarbig schliesslich farblos wird und einige Tropfen mehr deutliche Rosafärbung bewirken. Der Werth von 1 *cc* Permanganatlösung für Eisen multiplicirt mit 0,0164 gibt den Werth für Phosphor.

Für Stahl und Puddeleisen werden 5 *g* in Arbeit genommen und 90 *cc* Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht verwendet. Die Menge der Permanganatlösung, welche zum Ueberführen der phosphorigen Säure in Phosphorsäure etc. dient, ist dieselbe wie bei 1 *g* Roheisen, es wird aber der Zusatz an concentrirter Salpetersäure auf 10 *cc* erhöht und das Abfiltriren des unlöslichen Rückstandes (Graphit und Kieselsäure) unterlassen.

Nach den mitgetheilten Beleganalysen lieferte die Methode gut übereinstimmende Resultate mit der Wägung als pyrophosphorsaure Magnesia, während die directe Wägung des Molybdänniederschlags auf dem Filter theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe ergab. Die Methode lässt sich ausserdem bei Roheisen in einem Zeitraume von 65 Minuten, bei Stahl und Puddeleisen in 45 Minuten ausführen.

Unter den von dem Verfasser mitgetheilten Erfahrungsergebnissen ist hervorzuheben, dass sich, wie auch schon von anderer Seite bemerkt, eine Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht besser zur Lösung von Eisen und Stahl eignet als die sonst gebräuchliche von 1,18 oder 1,20 specifischem Gewicht.

Die Anwendung des umständlichen von Cl. Jones[1]) in Vorschlag gebrachten Reductionsapparates gewährt keine besondere Zeitersparniss: dieselben Dienste leistet ein schnell filtrirendes Filter, welches mit einigen Stückchen Zink belegt ist.

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 597 (1890).

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ueber die Eiweissstoffe der Milch und die Methoden zu ihrer Trennung liegt eine Arbeit von A. Schlossmann[1]) vor. Der Verfasser unterscheidet neben dem Caseïn in der Milch noch zwei Eiweisskörper: das dem Serumalbumin entsprechende Laktalbumin und das von Sebelien constatirte Globulin. Die bisher zur Trennung dieser Substanzen verwendeten Methoden befriedigen ihn nicht. Das von F. Hoppe-Seyler herrührende und später von E. Pfeiffer[2]) modificirte Verfahren, nach welchem die Hauptmenge des Caseïns durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure und darauf folgendes Einleiten von Kohlensäure ausgefällt wird, worauf man im Filtrate von diesem Niederschlag das Albumin durch Coagulation bei Siedehitze abscheidet und aus dem Filtrat hiervon durch Einengen zum dünnen Syrup die letzten Caseïnreste gewinnt, besitzt hauptsächlich zwei Mängel. Einmal löst sich ein Theil des ausgefällten Caseïns im Säureüberschuss wieder auf, andererseits ist es unmöglich, das Albumin völlig durch Sieden abzuscheiden. Es wird also immer ein Theil des letzteren am Schluss mit dem wieder gelösten Caseïn zusammen bestimmt.

Eine zweite Methode benutzte Tolmatscheff. Er salzt das Caseïn mit Magnesiumsulfat aus. Nach Schlossmann ist das Verfahren nur bei Kuh- und Eselsmilch anwendbar, nicht aber bei Ziegen- und Frauenmilch, bei welch' letzteren der entstehende Niederschlag sich niemals klar abfiltriren liess. Aber auch bei den beiden ersten Milcharten ist die Methode mit einem beträchtlichen Zeitaufwande und mit einer dadurch bedingten Gefahr der Ungenauigkeit verknüpft. — Günstig urtheilt der Verfasser nur über die Methode von J. Lehmann[3]), nach welcher mit Hülfe von Thonseparatoren das Caseïn aus der Milch direct abfiltrirt wird. Doch erscheint sie ihm für Untersuchungen der Praxis zu subtil und zu zeitraubend.

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **22**, 197.

2) Diese Zeitschrift **22**, 14, 233 (1883) und **23**, 445 (1884).

3) Diese Zeitschrift **34**, 467 (1895).

Schlossmann fand, dass das Caseïn durch Zusatz von Alaunlösung sich aus der Milch ausfällen lässt, und er zeigt, dass diese Fällung einerseits eine vollständige ist und dass andererseits die übrigen Eiweisskörper nicht mit in die Fällung eingehen. Er theilt nur wenig Beleganalysen mit, diese stimmen aber gut. Auf diese Beobachtung gründet der Verfasser das folgende Verfahren, das er für Frauen-, Kuh-, Ziegen-, Schweine- und Eselsmilch erprobt hat.

10 *cc* Milch werden mit 30 bis 50 *cc* Wasser verdünnt und vorsichtig über kleiner Flamme oder im Wasserbade auf 40° erhitzt. Dann setzt man 1 *cc* einer concentrirten Lösung von Kalialaun zu und wartet unter Umrühren ab, ob eine mittelflockige Coagulation und ein rasches Absetzen des Coagulums erfolgt; ist letzteres noch nicht der Fall, so setzt man so lange weiter je 0,5 *cc* Alaunlösung zu, bis genügende Coagulation und Abscheidung eintritt. Es muss selbstverständlich vor erneutem Alaunzusatz je $^1/_2$ Minute gewartet werden, um das Absetzen zu ermöglichen. Die Temperatur ist während der ganzen Operation constant auf 40° C. zu halten und durch ein eingesenktes Thermometer zu controliren. Ein kleiner Ueberschuss der Alaunlösung (bis 1 *cc*) schadet sicher nichts.

Nach Vollendung der Abscheidung, die bei Kuh-, Ziegen-, Schweine- und Eselsmilch gross- bis mittelflockig, bei Frauenmilch kleinflockig ist, lässt man einige Minuten stehen und filtrirt dann. Die Abscheidung des Frauenmilchcaseïns erleichtert man durch Zusatz von etwas Kochsalz während des Erwärmens, die Filtration durch Hinzufügen von Calciumphosphat, das mechanisch die feinen Caseïnflocken auf dem Filter zurückhält. Die Filtration geht in kurzer Zeit von Statten. Nachdem das Filtrat wasserklar geworden, wozu es zuweilen eines zwei- oder dreimaligen Zurückgiessens auf das Filter bedarf, wird der Niederschlag noch einige Male mit Wasser nachgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag kann dann im Soxhlet-Extractor entfettet werden; hierdurch erfährt man zugleich den Fettgehalt, weil das Fett quantitativ mit dem Caseïn niedergerissen wurde. In dem entfetteten Caseïn wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; durch Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6,37 erhält man den Caseïngehalt der Milch.

Das Filtrat von dem Caseïn wird mit 10 *cc* alkoholischer Tanninlösung [1]) versetzt. Albumin und Globulin fallen zusammen als voluminöser

[1]) Ueber die Concentration derselben ist nichts angegeben.

Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, dreimal mit Wasser ausgewaschen und dann zur Stickstoffbestimmung benutzt. Man sollte nie versäumen, die Resultate der eben beschriebenen Einzelbestimmungen durch eine Gesammt-Stickstoffbestimmung in 10 *cc* Milch zu controliren.

Man kann auch im Filtrat vom Caseïnniederschlag zunächst das Globulin durch Aussalzen mit Magnesiumsulfat abscheiden und im Filtrat von diesem durch eine Stickstoffbestimmung den Gehalt an Laktalbumin gesondert bestimmen. Doch hat nach dem Verfasser diese weitere Trennung für die Praxis keine Bedeutung, da Globulin und Albumin in ihrem physiologischen Verhalten einander sehr nahe stehen.

Der Verfasser legt auf die analytische Trennung des Caseïns von den »wasserlöslichen Eiweisskörpern« Globulin und Albumin deshalb Werth, weil nach seiner Ansicht für die Säuglingsernährung nur die letzteren in Betracht kommen. Er erinnert in Beziehung hierauf an die bereits von Lehmann festgestellte Thatsache, dass sich in der Frauenmilch der Caseïngehalt zum Gehalt an wasserlöslichen Eiweisskörpern wie 12 : 5, in der Kuhmilch dagegen wie 10 : 1 verhält. Ferner vertheidigt er den Satz, dass der normale Gehalt der Frauenmilch an Gesammt-Eiweiss 1 % beträgt. Wenn andere Autoren 2 % und noch mehr angeben, so liegt das daran, dass sie das Eiweiss aus der Differenz oder durch directe Wägung entsprechender Niederschläge, nicht aber durch die allein genaue Stickstoffbestimmung ermittelten.

Mikroskopische Mehluntersuchung. E. Vinassa[1]) beschreibt folgende Färbemethode. 2 *g* Mehl werden mit 5 *cc* Salzsäure gemischt, dann unter Umrühren mit 100 *cc* Wasser versetzt und damit 10 Minuten lang gekocht. Dann lässt man erkalten und sedimentiren, was am besten durch Centrifugiren geschieht. Der Bodensatz wird neutralisirt und eine dabei etwa entstehende alkalische Reaction durch Zusatz einer Spur Essigsäure corrigirt. Man setzt hierauf eine 1,5 bis 2 procentige Lösung von krystallisirtem Anilingrün zu, erwärmt ein wenig, centrifugirt wieder und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird darauf mit einer warmen circa 1 procentigen Lösung von Rubinroth behandelt und mit destillirtem Wasser gewaschen. In dem so gefärbten Präparate werden alle verhärteten Zellen, darunter auch die charakteristischen Haare, grün, die Stärkezellmembranen roth erscheinen.

---

[1]) Pharmaceutische Centralhalle **36**, 553.

Mikroskopische Untersuchungen an Kunsthonig, und zwar an einem Präparat, welches der Fabrik von Gebr. Langelütje in Cölln an der Elbe entstammte, stellte K. Dieterich[1]) an. Es ergab sich hierbei, dass die untersuchte Probe Pollenkörner enthielt, dass also bei ihrer Herstellung Naturhonig mit zur Verwendung gekommen sein muss. Unter den beobachteten Pollen überwiegt eine Art an Zahl bedeutend alle übrigen. Sie weicht in ihrer Gestalt von allen denjenigen ab, welche in den üblichen Handelsmarken von Naturhonig, die aus Amerika und Dalmatien stammen, sich finden, ist also für Kunsthonig gewissermaassen charakteristisch. Die betreffenden Pollenkörner stellten 15 μ grosse Zellen dar, die mit einer deutlich abgegrenzten Exine umgeben waren und eine Dreitheilung erkennen liessen. Die Grösse der Pollen war sehr constant. Die einzelnen Zellen zeigten ein helles Plasma mit deutlich körnigem Inhalt, während Exine und Intine sich nicht scharf unterscheiden liessen, in ihrem Gesammtbild aber etwas dunkler gefärbt erschienen. Diese Pollenkörner fand der Verfasser nur noch in einer billigen deutschen, als »Heidehonig« bezeichneten, Sorte Naturhonig auf; er lässt es dahingestellt, ob diese Sorte zur Herstellung des Kunsthonigs verwendet wurde.

Echter Honig zeigt unter dem Mikroskop die charakteristischen Krystalle des Rohrzuckers und der Dextrose. Der Kunsthonig zeigte dieselben Krystalle, doch waren diejenigen des Rohrzuckers nur vereinzelt.

Der Harzgehalt der Mineralöle. Die Lieferungsbedingungen der meisten Staatseisenbahnen enthalten die Vorschrift, dass Schmieröle bei längerer Einwirkung von Luft nicht verharzen oder zu einer firnissartigen Schicht eintrocknen dürfen. Wie S. Aisinmann[2]) mittheilt, prüft man die Oele im Sinne dieser Vorschrift, indem man sie in sehr dünner Schicht auf einer Glas- oder Metallplatte ausbreitet und geschützt vor Staub der Wärme aussetzt. Verharzende Oele werden klebrig und trocknen ein. Aisinmann theilt aber weiter mit, dass nach allgemeinen Erfahrungen in der Praxis reine Mineralöle niemals verharzen, dass diese Methode, wie überhaupt jede specielle Untersuchung auf Verharzungsfähigkeit, also in allen den Fällen wegfallen kann, in welchen sich der Nachweis führen lässt, dass das zu untersuchende Material ein reines Mineralöl ist. Dieselbe Ansicht vertritt auch A. Künkler[3]).

---

[1]) Pharmaceutische Centralhalle **36**, 592.
[2]) Dingler's polytechnisches Journal **294**, 65.
[3]) A. Künkler. Die Schmiermittel, Anhang, S. 30 (1893).

Zur Bestimmung der sogenannten harzartigen Bestandtheile in Erdölen oder Mineralschmierölen sind von verschiedenen Seiten[1]) Methoden vorgeschlagen worden, die sämmtlich darauf beruhen, eine Lösung des Oeles in Petroläther oder Benzin mit concentrirter Schwefelsäure auszuschütteln. Eine Volumzunahme der Schwefelsäure soll den Procentgehalt an Harzproducten ergeben. Aisinmann untersuchte nach diesem Verfahren verschiedene Mineralöle und fand danach bei 6 Bakuer Oelen 0 bis 50 %, bei 6 amerikanischen 0 bis 25 %, bei 3 deutschen (Pechelbronner und Elsässer) 10 bis 59 % Harz. Es ergaben also nach dieser Methode Oele, die sich in der Praxis sehr gut bewährt haben, Harzgehalte bis zu 50 %. Das Verfahren ist demnach für die praktische Beurtheilung unbrauchbar, und zwar um so mehr, als auch seine theoretischen Grundlagen unrichtig sind. Man findet danach nicht nur den Harzgehalt, sondern die gesammte Menge der in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe. Solche sind aber in vielen Mineralölen in erheblicher Menge enthalten; zu ihnen gehören nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch die ungesättigten aliphatischen, also die Olefine, ferner die sogenannten condensirten Naphtene.

Die Flammpunktsbestimmung der Mineralschmieröle. S. Aisinmann[2]) gibt an, dass der bei den preussischen Staatsbahnen eingeführte Apparat von J. Treumann zur Bestimmung des Flammpunktes der Mineralschmieröle wiederholt Differenzen veranlasst habe. Er gibt deshalb dem geschlossenen Apparat von Pensky-Martens den Vorzug. Ein neuer offener Apparat, der die angebliche Hauptfehlerquelle des Treumann'schen — die Erwärmung im Sandbade — vermeidet, ist in dem Laboratorium der Mineralölwerke von Albrecht u. Co. in Gebrauch und wird von Aisinmann beschrieben. Bei demselben befindet sich das zu prüfende Oel in einem kupfernen Tiegel, der seinerseits in ein kupfernes Paraffinbad eingesetzt ist. Das Erhitzen geschieht anfangs bis etwa 120° rasch, dann langsamer, so dass in 1 Minute die Temperatur nicht mehr als um 3° C. steigt. Die Entflammung wird mit einem Gasflämmchen hervorgerufen, dessen Länge 10 *mm* nicht übersteigt, und welches in wagerechter Richtung so geführt wird, dass der Rand des Tiegels nicht berührt wird. Die

[1]) z. B. A. Veith Das Erdöl, S. 112 (1892); J. Grossmann. Die Schmiermittel S. 105 (1894); Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette 3. Aufl. S. 291 (1897).

[2]) Dingler's polytechnisches Journal **294**, 68.

Flammpunkte liegen bei dem Treumann'schen und dem Albrecht'schen Apparate erheblich höher als bei dem von Pensky-Martens; die mit dem Albrecht'schen Apparat erhaltenen Zahlen nähern sich jedoch den mit dem Pensky-Martens'schen erreichten mehr, als die mit dem Treumann'schen Apparat ermittelten.

Der Verfasser erinnert an die Beobachtung von J. Treumann dass, wenn der Oelbehälter des Pensky-Martens-Apparates nur ein wenig über die angebrachte Marke gefüllt wird, sich schon recht bedeutende Abweichungen bei der Flammpunktsbestimmung ergeben. Dann muss aber auch die Niveauveränderung, welche das bei Zimmertemperatur bis zur Marke richtig eingefüllte Oel in Folge der Temperaturerhöhung und der damit verbundenen Ausdehnung erfährt, den absoluten Werth des Flammpunktes beeinflussen. Aisinmann schlägt daher vor, zunächst in einem Vorversuch in üblicher Weise den Flammpunkt annähernd zu ermitteln. Derselbe betrage zum Beispiel 200 ° C. Das Bassin des Pensky-Martens'schen Apparates fasst 75 *cc*. Da nach dem Verfasser die russischen Mineralschmieröle sich sämmtlich für je 10 ° C. und 75 *cc* um 0,5 *cc* ausdehnen, so ergibt sich, dass man für die endgültige Bestimmung den Apparat nicht mit 75 *cc* Oel bei 20 ° C. sondern mit

$$75 - \frac{200 - 20}{10} 0{,}5 = 66\,cc$$

Oel füllen muss, welche dann bei der Temperatur des Flammpunktes gerade bis zur richtigen Marke hinaufreichen. 3 Oele, welche bei gewöhnlicher Einstellung bei 151 °, 193 ° und 257 ° entflammten, zeigten bei derartiger »corrigirter« Einstellung die Flammpunkte 153,5 °, 200 ° und 267 °. L. Singer[1]) trat den vorstehenden Ansichten von Aisinmann bei und ergänzte sie durch weitere experimentelle Belege[2]).

[1]) Chem. Revue der Fett- und Harzindustrie **3**, 215, 232, 264, 282, 297; durch Chemisches Centralblatt **68**, I, 211.

[2]) Alle Flammpunktsbestimmungsmethoden sind rein conventionell, ihre Resultate sind abhängig von der Form des Apparats und von der Ausführungsweise der Untersuchung. Doch geben in gleicher Weise ausgeführte Untersuchungen Werthe, die unter einander vergleichbar sind und daher zur Beurtheilung der betreffenden Materialien dienen können. Es ist deshalb für die Zwecke der Praxis ganz gleichgiltig, ob die von dem Verfasser vorgeschlagene Correctur angebracht wird oder nicht, zumal da die Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Oele unter sich nahe übereinstimmen sollen, der Einfluss auf das Resultat bei Oelen gleich hohen Flammpunktes also auch nahezu der gleiche sein muss. Hauptsache ist nur, dass immer gleichmässig gearbeitet wird. L. G.

J. Treumann[1]) sprach sich dahin aus, dass sein offener Flammpunktsprüfungsapparat dem geschlossenen von Pensky-Martens überlegen sei. Treumann[2]) ist ferner dafür eingetreten, die Entflammbarkeit nur zur Beurtheilung derjenigen Oele heranzuziehen, welche zur Schmierung unter Dampf gehender Maschinentheile dienen sollen. Sie soll dagegen nicht auf die Beurtheilung der Oele angewendet werden, die zur Schmierung der Eisenbahnfahrzeuge dienen, weil hierfür in der Praxis niedrig entflammbare Oelmischungen sich eben so vortheilhaft erwiesen haben wie hoch entflammbare Oele.

A. Martens und D. Holde[3]) heben gegenüber den Ausführungen Treumann's die Vortheile des geschlossenen Apparates nachdrücklich hervor und weisen auf die zunehmende Verbreitung desselben bei technischen Behörden, in der Industrie u. s. w. hin.

Zur Bestimmung der diastatischen Wirkung von Diastasepräparaten benutzt A. Wróblewski[4]) deren Verhalten zu löslicher Stärke. Da jedoch die aus dem Handel bezogene lösliche Stärke kein reines dextrinfreies Product zu sein schien, und die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden entweder unreine Producte liefern oder unbequem sind, so gibt der Verfasser zunächst die Beschreibung eines geeigneten Verfahrens zur Darstellung. 100 *g* Reisstärke verreibt man mit kleinen Quantitäten 2 procentiger Kalilauge und lässt 2 bis 4 Stunden stehen. Die gleichmässig gequollene Masse wird weiter mit 2 procentiger Kalilauge portionsweise unter gutem Umrühren versetzt, bis das Ganze ein Volumen von 600 bis 800 *cc* einnimmt. Die erhaltene gallertartige Masse erhitzt man »in einem Kolben im Wasserbade unter beständigem Umrühren« bis sie ganz dünn geworden ist, kocht dann 20 Minuten auf freier Flamme, filtrirt, säuert mit Essigsäure ganz schwach an und fällt mit dem gleichen Volumen 95 procentigem Alkohol. Der Niederschlag wird wieder gelöst, abermals gefällt, nochmals in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst und diese Lösung in dünnem Strahle unter starkem Umrühren in eine sehr grosse Menge von absolutem Alkohol gegossen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 50 bis 60 % der angewandten Stärke. Das vollständig getrocknete Präparat ist

1) Zeitschr. f. öffentliche Chemie **3**, 579; **4**, 855; Chemiker-Zeitung **22**, 536.
2) Zeitschr. f. öffentliche Chemie **3**, 514 u. 590.
3) Mittheil. aus d. königl. technischen Versuchsanstalten **16**, **160**.
4) Zeitschr. f. physiologische Chemie **24**, 173.

nicht hygroskopisch. Es stellt ein weisses Pulver dar, von dem 3 bis 4 Theile in 100 Theilen Wasser löslich sind. Seine Lösung wird von Jod blau gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Zur Bestimmung der invertirenden Kraft von Diastasepräparaten verreibt der Verfasser für jede Bestimmung 2 *g* lösliche Stärke mit 20 *cc* heissem Wasser und fügt unter weiterem Verreiben so lange kleine Quantitäten heissen Wassers zu, bis eine gleichmässig dicke Masse entstanden ist. Dann wird alles in ein Becherglas übergespült und so lange gekocht, bis eine dünne Lösung erhalten wird, welche man nach dem Erkalten auf 100 *cc* bringt. Von dem zu untersuchenden Präparat wird 0,01 *g* bei 60° getrockneter Substanz abgewogen, in 10 *cc* Wasser gelöst und, ohne zu filtriren, mit 50 *cc* der eben beschriebenen Stärkelösung in einem verschlossenen Kölbchen vermischt. Dieses Kölbchen wird dann 8 Stunden lang in einem Ostwald'schen Thermostat[1]) auf 40° C. erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt des Kölbchens aufgekocht, um die Diastasewirkung zu unterbrechen; man filtrirt und benutzt 20 *cc* des Filtrates zur Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung.[2]) Die Maltosemenge, welche auf 100 Theile der angewendeten löslichen Stärke gebildet worden ist, dient als Maass der diastatischen Kraft. Der Verfasser fand bei verschiedenen Präparaten so 26,9 % bis 65,0 % Maltose.[3])

Die Untersuchungen des Verfassers ergaben, dass ein diastatisch unwirksames Polysaccharid — Araban — ein Begleiter der Diastase im Malz ist und in allen bisher dargestellten Diastasepräparaten vorhanden gewesen sein, ja den grössten Theil derselben gebildet haben muss. Es zeigte sich ferner, dass die Diastase selbst ein den Albumosen am nächsten stehender Proteïnstoff ist.

Analyse der Ackererde. A. Mitscherlich[4]) weist darauf hin, dass die übliche mechanisch-chemische Bodenanalyse jene Eigenschaften

---

1) W. Ostwald. Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen S. 70 (1893).

2) Doch wohl nachdem man zuvor das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit wieder hergestellt hat! L. G.

3) Bei der Benutzung dieser Resultate des Verfassers ist zu beachten, dass derselbe die bei der Zuckerbestimmung zur Wägung gebrachte Kupfermenge mit einem festen Factor auf Maltose umrechnet, statt die bekannten empirischen Tabellen zu gebrauchen. Auch wählt er eine Kochdauer von 5 Minuten, statt — wie bei Maltose allgemein üblich — von 4 Minuten. L. G.

4) Beurtheilung der physikalischen Eigenschaften des Ackerbodens mit Hülfe seiner Benetzungswärme. Dissertation Kiel 1898.

nur wenig zum Ausdruck bringt, welche die landwirthschaftliche Praxis als die »Gare des Bodens« bezeichnet. Es handelt sich hier wesentlich um physikalische Eigenschaften des Bodens, und der Verfasser hat deshalb den Versuch gemacht, dieselben durch ein calorisches Maass zu messen. Wenn man lufttrockenen oder im Vacuum über Schwefelsäure ausgetrockneten Boden mit Wasser benetzt, so wird hierbei Wärme frei. Es rührt dies zum Theil jedenfalls von einer Verdichtung des Wassers auf der Oberfläche der Bodenbestandtheile her und die Wärmemenge hängt von den Adhäsionsconstanten, von der Gestalt und der Grösse der Bodenconstituenten ab. Mitscherlich hat diese »Benetzungswärme« einzelner Bodenbestandtheile, sowie von 10 verschiedenen Bodenarten gemessen und in kleinen Calorien pro Gramm im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz angegeben. Sie schwankte von 0,01 cal. bei reinem Quarzsand bis zu 22,66 cal. bei Moorboden. Die Bestimmungen wurden mit Hülfe eines Bunsen'schen Eiscalorimeters[1]) in der von Schuller und Wartha[2]) verbesserten Form durchgeführt. Das Calorimeter besass ungewöhnlich grosse Dimensionen; als Schutzmantel gegen Wärmezufuhr von aussen diente z. B. ein mit 2 Centner Eis gefülltes Petroleumfass.

Aus den experimentellen Daten des Verfassers ergibt sich zunächst, dass die Benetzungswärme in keiner directen Beziehung zu den hygroskopischen Eigenschaften des Bodens steht. Ferner zeigt sich, dass die Benetzungswärme eines Bodens durchaus nicht durch eine Summirung derjenigen seiner einzelnen mechanischen Constituenten (Sand, Kalk, Thon und Humus) abgeleitet werden kann; wenigstens nicht insofern hierbei constante Werthe für diese Einzelbestandtheile in Rechnung gesetzt werden könnten. Es ergibt sich vielmehr, dass Thon, Humus etc. in verschiedenen Böden ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, dass ihre Benetzungswärme also von Fall zu Fall verschieden ist.

Bestimmt man die Benetzungswärme des Bodens, so kann man sie nach einem vom Verfasser näher auseinander gesetzten Schema für den Quadratcentimeter Bodenfläche umrechnen. Es ist hierbei nicht nur die Benetzungswärme der eigentlichen Ackerkrume zu berücksichtigen, sondern auch die Benetzungswärme des Untergrundes bis zu 100 *cm* Tiefe hinab. Mitscherlich gelangt so zu Werthen, die er als »Bodencalorien« bezeichnet, und er fand bei seinen Berechnungen, dass die

1) Poggendorff's Annalen **141**, 1 (1870).
2) Wiedemann's Annalen **2**, 360 (1877).

Bodencalorien parallel mit der Taxklasse des landwirthschaftlichen Praktikers anwachsen.

W. Maxwell[1]) stellt Betrachtungen darüber an, welche Lösungsmittel zur Bestimmung der assimilirbaren Bodenbestandtheile sich am besten eignen. Die lösenden Bestandtheile, welche bei den Vorgängen in der Natur in Betracht kommen, sind, neben Wasser, die Säuren, welche im Safte der lebenden Pflanzen circuliren und durch die Wurzel ausgestossen werden. Die hauptsächlichste derselben ist die Kohlensäure; daneben kommen organische Säuren in Betracht, welche der Verfasser generell in stickstofffreie Säuren und in Amidosäuren eintheilt. Erstere liefern bei ihrem weiteren Zerfall Kohlensäure, letztere Salpetersäure. Betrachtungen über die durchschnittliche Zusammensetzung des lebenden Pflanzenkörpers führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass die so entstehenden Salpetersäuremengen höchstens $^1/_{45}$ der gleichzeitig entstehenden Kohlensäuremengen betragen können. Die lösenden Wirkungen der Salpetersäure sollen aber nur $^1/_{90}$ ausmachen können, »weil sie einbasisch, die Kohlensäure dagegen zweibasisch« ist und die Wirkung mit geschehener Neutralisation beendigt sein müsse. Welche Schlüsse der Verfasser hieraus zieht, spricht er nicht ganz bestimmt aus, verweist vielmehr auf spätere Veröffentlichungen. Doch scheint er für die Bestimmung der bodenlöslichen Pflanzennährstoffe Mineralsäuren ausschliessen zu wollen und stickstofffreie organische Säuren, sowie Amidosäuren zu bevorzugen.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Werthbestimmung von Secale cornutum macht H. Beckurts[2]) Mittheilungen.

C. C. Keller[3]) benutzt zur Werthbestimmung des Mutterkorns auf chemischem Wege die quantitative Bestimmung des vorhandenen Alkaloids (Cornutin). Das von Keller angewandte Verfahren schliesst

[1]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **50**, 331 (1898).

[2]) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **50**, 31.

[3]) Schweizer Wochenschrift f. Chemie u. Pharmacie 1894, S. 121.

sich im Wesentlichen demjenigen an, welches der Autor für Radix Ipecacuanhae und einige andere alkoloidhaltige Drogen mit Erfolg benutzt hat[1]). Keller theilt die Untersuchungsresultate von sechs verschiedenen Handelssorten von Secale cornutum mit, aus denen hervorgeht, dass die russische Droge die gehaltreichste war.

H. Beckurts hat nun im Verein mit Grothe eine grössere Anzahl Mutterkornproben verschiedener Provenienz, welche auch absichtlich einer verschiedenen Behandlung beim Trocknen unterworfen wurden, auf den Alkaloidgehalt geprüft.

Vor Ausführung der Alkaloidbestimmung muss die Droge erst von dem dickflüssigen fetten Oele befreit werden[2]). Zu diesem Zweck wurden die Mutterkornproben zunächst in ein gleichmässiges, grobes Pulver verwandelt.

Von jeder Mutterkornsorte wurden zwei Proben von je 25 *g* in kleinen, gläsernen Percolatoren so lange mit Petroläther behandelt, bis einige Tropfen des Percolats auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterliesen. Von der Lösung des fetten Oeles wurde der Petroläther abdestillirt und das zurückbleibende Oel nach dem Trocknen im Luftbade gewogen. Das entfettete Mutterkorn wurde ebenfalls im Luftbade völlig getrocknet und darauf in Medicinflaschen von 250 *cc* Inhalt mit 100 *g* Aether und 1 *g* Magnesia, welche mit 20 *cc* Wasser angeschüttelt war, versetzt und unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln drei bis vier Stunden bei Seite gestellt. Von dem zusammengeballten Mutterkorn wurden darauf 60 *g* der klaren, schwach gelblich gefärbten ätherischen Lösung, entsprechend 15 *g* Mutterkornpulver, decantirt und im Scheidetrichter viermal mit 25, 15, 10 und 10 *cc* einer Salzsäure, die 0,5 % Salzsäuregas enthielt, ausgeschüttelt. Die so erhaltenen sauren, wässerigen Lösungen wurden mit Ammoniak übersättigt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden filtrirt, um etwa vorhandene Spuren von Wasser zurückzuhalten, und der Aether aus einem gewogenen Kölbchen abdestillirt. Das so erhaltene Alkaloid wurde, nachdem es einigemal mit etwas Aether, den man wegkochen liess, behandelt war, im Wassertrockenschrank ge-

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 491 (1894.)

[2]) Der Verfasser fand die Angabe Koberts, wonach Aether ausser dem fetten Oele auch Alkaloide aufnimmt, bestätigt; dagegen entzieht Petroläther nur das fette Oel, so dass dieser zum Entfetten des Mutterkorns unbeschadet des Alkaloidgehaltes verwendet werden kann.

trocknet und gewogen; das restirende Cornutin war von gelblich-weisser Farbe und krystallinischer Structur.

Zur Untersuchung gelangte russisches, österreichisches, spanisches und deutsches Mutterkorn; von jeder Sorte waren zur Feststellung des Alkaloidgehaltes in den verschiedenen Entwickelungsstadien die kleineren, sowie die grösseren vollkommen entwickelten Pilze ausgesucht, und dieselben, um auch den Einfluss der Trocknungsart festzustellen, theilweise einer scharfen Austrocknung auf der Darre bei 40 ° R., theilweise einer Austrocknung über Aetzkalk unterworfen worden. Die bei den Versuchen erzielten Resultate finden sich in nachstehender Tabelle.

	Trocknungsart	Cornutin-gehalt	Fett-gehalt
		In Procenten	
I. 1894er russisches Mutterkorn:			
ausgesucht gross	über Kalk	0,198	17,7
„ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,179	25,1
naturell kleinst	über Kalk	0,200	17,4
„ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,196	21,6
II. 1894er österreich. Mutterkorn:			
ausgesucht gross	über Kalk	0,192	30,0
„ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,174	30,1
naturell kleinst	über Kalk	0,200	21,4
„ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,200	30,6
III. 1894er spanisches Mutterkorn:			
ausgesucht gross	über Kalk	0,140	23,7
„ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,132	26,2
IV. 1894er deutsches Mutterkorn:			
Bayern: ausgesucht gross	über Kalk	0,135	20,6
Bayern: „ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,125	28,9
Bayern: naturell kleinst	über Kalk	0,153	23,0
Bayern: „ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,150	29,3
Sachsen: ausgesucht gross	über Kalk	0,102	20,8
Sachsen: „ „	bei 40° R. a. d. Darre	0,105	28,8
1893er Mutterkorn (Bayern)	bei 40° R. a. d. Darre	0,108	27,6

H. Beckurts[1]) theilt ferner die Untersuchungsresultate von schwedischem Mutterkorn, welches sich durch einen sehr niedrigen Cornutingehalt auszeichnet, mit. Die nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Cornutingehalt	Fettgehalt
1895er schwedisches Mutterkorn	0,0373 %	25,20 %
	0,0380 «	25,52 «
1896er schwedisches Mutterkorn	0,0466 «	27,32 «
	0,0460 «	27,68 «

Caesar und Loretz[2]) haben die verschiedenen Handelssorten des Mutterkorns einer fortlaufenden Prüfung unterworfen, wobei sie zu folgenden Resultaten kommen:

1. Der Cornutingehalt des vom Roggen gesammelten Mutterkorns zeigt je nach der Provenienz starke Abweichungen und schwankt bei den untersuchten Sorten zwischen 0,26 bis 0,10 %.

2. Die besonders gross entwickelten, ausgelesenen Sclerotien besassen einen geringeren Cornutingehalt als die kleineren und mittelgrossen Exemplare, so dass eine besonders ausgelesene extragrosse Waare keineswegs zu bevorzugen ist.

3. Die Art der Trocknung ist nicht ohne Einfluss auf den Gehalt an Cornutin; ein entsprechend über Kalk ausgetrocknetes Mutterkorn erwies sich cornutinreicher als dieselbe bei Darrentemperatur, etwa 40° R., getrocknete Waare.

4. Die vielfach verbreitete Ansicht, dass Mutterkorn schon nach kurzer Lagerung seine Wirksamkeit einbüsse, ist eine irrige, denn bei einem ein und selbst zwei Jahre alten, nach guter Austrocknung über Kalk, sorgsam in dicht schliessenden Blechdosen aufbewahrten Mutterkorn konnte ein nennenswerther Rückgang des Cornutingehaltes nicht constatirt werden.

5. Als die cornutinreichste, im Gehalt sich gleich bleibende, haltbarste Form erweist sich das mit Petroleumäther entfettete Mutterkorn.

Ueber die Unterscheidung des Buchentheers von Birken-, Tannen- und Wachholdertheer gibt Ed. Hirschsohn[3]) ein Prüfungsverfahren an, welches sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt:

[1]) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **51**, 3.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **51**, 2.
[3]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 801.

1. Der Buchentheer löst sich in Eisessig klar, wodurch er sich von Birken- und Wachholdertheer unterscheidet.

2. Buchentheer wird von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Provenceröl nur wenig gelöst, von absolutem Aether und Chloroform unvollkommen; Birken-, Tannen- und Wachholdertheer lösen sich in den genannten Lösungsmitteln entweder vollkommen oder geben eine nur opalisirende Lösung.

3. Der Petroläther-Auszug des Buchentheers wird beim Schütteln mit verdünnter Kupferacetatlösung nicht verändert; eine grünliche Färbung beobachtet man mit Tannen- und Wachholdertheer.

3. Der wässerige Auszug des Buchentheers gibt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung rothe Färbung; eine eben solche Färbung wird beim Tannen- und Wachholdertheer erhalten; beim Birkentheer eine grüne.

5. Der wässerige Auszug des Buchentheers gibt mit Anilin und Salzsäure eine rothe Färbung wie der Tannentheer; beim Birken- und Wachholdertheer wird keine rothe Färbung erhalten.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung des Fettes in thierischen Organen. Dormeyer's[1]) Beobachtungen über die Unvollständigkeit der Fettextraction nach dem gewöhnlichen Verfahren haben einerseits Bestätigung und Erweiterung durch Fr. N. Schulz,[2]) andererseits eingehende Kritik durch E. Voit und O. Krummacher[3]) erfahren. Die zuletzt genannten Untersucher verglichen die aus Muskelfleisch von Rind, Schaf und Gans, einerseits nach Aufschliessung durch Pepsin-Salzsäure, andererseits durch einfache Aetherextraction, ausziehbaren Fettmengen und fanden, dass das Aufschliessungsverfahren wohl etwas höhere Werthe ergibt, aber dass das so erhaltene Fett einer Reinigung bedürftiger ist. Eine solche wurde mit Hülfe von Petroläther von niederem Siedepunkt vorgenommen. Im

1) Diese Zeitschrift **36**, 279 (1897).
2) Archiv f. die gesammte Physiologie von E. Pflüger **66**, 145
3) Zeitschrift f. Biologie **35**, 555.



Ganzen gab die einfache Aetherextraction bei zweckmässigem Vorgehen — Voit beschreibt sein Verfahren sehr eingehend — etwa 95 % der überhaupt extrahirbaren Fettmenge. Vorgängige Behandlung mit Alkohol begünstigt die Extraction. Dasselbe wird in nachdrücklicher Weise von E. Bogdanoff[1]) hervorgehoben.

Ein neues Reagens auf Harnsäure hat E. Riegler[2]) angegeben. Man bringt 0,5 *g* p-Nitranilin mit 10 *cc* Wasser und 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erhitzen in Lösung, fügt nach dem Erkalten 20 *cc* Wasser, dann unter Kühlung und oftmaligem Schütteln 10 *cc* einer 2,5 procentigen Natriumnitritlösung hinzu. Nach einer Viertelstunde wird mit 60 *cc* Wasser verdünnt und filtrirt. 10 *cc* Harnsäurelösung nehmen mit 10 Tropfen des Reagens und eben so viel 10 procentiger Natronlauge erst eine gelbröthliche, dann eine blaue oder grüne Färbung an, die beim Schütteln mit Luft wieder einer gelbrothen weicht. Uebergiesst man ein Körnchen Harnsäure in einem Schälchen mit 3—4 Tropfen des Reagens und eben so viel Natronlauge, so treten ebenfalls erst gelbrothe Färbung, dann blaue Streifen und Flecken auf. Die Reaction wird an Empfindlichkeit der Murexidprobe gleichgestellt. Für den directen Nachweis der Harnsäure im Harn ist sie nicht geeignet, da das Reagens auch mit anderen stickstoffhaltigen Körpern (Hippursäure, Xanthin, Leucin, Eiweiss), Rothfärbung gibt.

Bestimmung der Xanthinbasen im Harn. E. Salkowski[3]) gibt für die Bestimmung der Xanthinbasen eine Vorschrift, welche die Ausfällung derselben durch ammoniakalische Silberlösung gemeinsam mit der Harnsäure und Trennung von dieser durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure zur Grundlage hat. Eine gemessene Harnmenge, bei mittlerer Concentration 500 *cc*, wird mit Magnesiamischung ausgefällt und nach Abrundung des Volums durch Wasserzusatz auf ein nicht angefeuchtetes Filter gebracht. Aus einem abgemessenen Volum des Filtrats fällt man Harnsäure und Xanthinbasen mit etwa 3procentiger Silberlösung (von der etwa 6 *cc* auf 100 *cc* Harn genügen), bringt den Niederschlag, welcher gelatinöse Beschaffenheit zeigen muss, auf's Filter. wäscht aus, bis das Filtrat mit Salpetersäure klar bleibt und auch auf weiteren Silberzusatz höchstens schwache Trübung zeigt, und zersetzt den Niederschlag nach Zufügung einiger Tropfen Salzsäure mit Schwefel-

---

1) Archiv f. die gesammte Physiologie von E. Pflüger **68**, 431.

2) Wiener med. Blätter 1897, S. 427.

3) Archiv f. die gesammte Physiologie von E. Pflüger **69**, 268.

wasserstoff. Die vom Schwefelsilber heiss abfiltrirte Lösung bringt man sammt dem Waschwasser zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit 25 bis 30 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) zum beginnenden Sieden, lässt dann 16—20 Stunden stehen, bringt die ausgeschiedene Harnsäure unter Zuhülfenahme des Filtrats auf's Filter und wäscht 2—3 mal mit verdünnter Schwefelsäure nach. Mehr als 50 *cc* dürfen Filtrat und Waschwasser zusammen nicht betragen. Aus dieser Flüssigkeit fällt man die Xanthinbasen nach Zusatz von Ammoniak neuerlich mit Silbernitrat, bringt den Niederschlag auf ein chlorfreies Filter, wäscht aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder Chlor- noch Silberreaction aufweist, trocknet, verascht, löst den Rückstand unter gelindem Erwärmen in Salpetersäure und bestimmt den Silbergehalt durch Titriren mit Rhodanlösung. Da der Gehalt des Harns an den einzelnen Xanthinbasen nicht bekannt ist, so legt Salkowski der Berechnung eine Durchschnittsformel der Silberverbindungen von Adenin, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Paraxanthin, Heteroxanthin und Carnin zu Grunde, wonach 1 *g* Silber 0,7381 *g* Xanthinbasen, beziehentlich 0,277 *g* Xanthinbasenstickstoff, entspricht. Die directe Bestimmung des Stickstoffs im Silberniederschlag ist zu vermeiden, weil sich derselbe durch Auswaschen nicht völlig von Ammoniak befreien lässt.

Nachweis des Harnindicans. Statt Hypochlorit verwendet Amann[1]) zur Oxydation des Indoxyls Natriumpersulfat (5 *cc* der 10 procentigen Lösung auf 20 *cc* mit Schwefelsäure angesäuerten Harn). Persulfat fällt Eiweiss nicht; mit Skatol gibt es dieselben rothen und violetten Färbungen wie andere Oxydationsmittel.

Ueber den Nachweis des Urobilins im Harn. Durch sorgfältige Versuche hat Saillet[2]) nachgewiesen, dass eben entleerter Harn kein Urobilin, sondern nur dessen Chromogen enthält, welches jedoch durch Sonnenlicht bereits in wenigen Minuten, durch zerstreutes Tageslicht in einigen Stunden in Urobilin übergeführt wird. Essigäther nimmt aus mit Essigsäure angesäuertem Harn bei künstlicher Beleuchtung das Urobilinogen auf und gibt es beim Schütteln mit Wasser nicht ab, wohl aber das daraus durch Belichtung oder auf Salpetersäurezusatz entstehende Urobilin. Dieses Verhalten lässt sich zur Isolirung und annähernden Bestimmung des Urobilins ausnutzen, indem man im Essig-

---

[1]) Repert. d. Pharm. 1897, S. 437.

[2]) Revue de méd. 1897, No. 2.

ätherauszug in angegebener Weise das Chromogen in Urobilin überführt und dieses spectrophotometrisch untersucht. Die Trennung des Urobilins von normalem Harnfarbstoff (Urochrom) gelingt nach W. Kramm[1]) durch Sättigen des Harns (20 Theile) mit Kochsalz, Natriumsulfat, oder am besten mit Ammonsulfat und Schütteln mit Acidum carbolicum liquef. (1 Theil), wobei sämmtliche Farbstoffe in die Phenolschicht übergehen. Wird der Phenolauszug mit Aether (etwa dem gleichen Volumen) und mit Wasser geschüttelt, so nimmt dieses den normalen Harnfarbstoff mit gelber Farbe auf, während Urobilin und etwa vorhandenes Hämatoporphyrin zurückbleiben und durch Spectralverhalten und Reactionen nachgewiesen werden können.

Bei diesem Anlass sei auf die einschlägige zusammenfassende und auf gewissenhafter Nachprüfung beruhende Darstellung H. Huppert's in der eben erschienenen neuen Auflage der Harnanalyse von Neubauer und Vogel[2]) hingewiesen.

Nachweis von Blut in thierischen Flüssigkeiten. Nach Z. Donogány[3]) lässt sich der Blutnachweis durch Ueberführung des Blutfarbstoffs in Hämochromogen besonders empfindlich gestalten. Bei Prüfung von Harn versetzt man 10 *cc* mit 1 *cc* Schwefelammonium und 1 *cc* Pyridin; die Flüssigkeit nimmt bei Anwesenheit von Blut sofort orangerothe Färbung an und zeigt den ersten Hämochromogenstreifen. Die Probe ist empfindlicher als jene von Heller und etwa eben so fein als jene von Wolff[4]). Koth und Erbrochenes wird in 20 procentiger Natronlauge gelöst, mit Pyridin, eventuell noch mit Schwefelammonium versetzt. Auftreten röthlicher Färbung weist auf Blut hin, doch kann die spectroskopische Untersuchung positiv ausfallen, auch wo keine Farbenänderung merklich war.

Bestimmung des Oxyhämoglobins. Das Fleischl'sche Hämometer[5]) hat sich trotz seiner geringen Genauigkeit allgemein einge-

---

1) Deutsche med. Wochenschr. **22**, 25 u. 42.

2) Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1898.

3) Archiv f. pathol. Anatomie von R. Virchow **148**, 234.

4) 30—60 *cc* Harn werden mit 3—6 *cc* einer 3 procentigen Zinkacetatlösung eine Viertelstunde lang erwärmt. Die ammoniakalische Lösung des Niederschlags gibt noch bei einem Hämoglobingehalt des Harns von 1 : 8000 das typische Spectrum.

5) Diese Zeitschrift **26**, 126 (1897).

bürgert. F. Miescher[1]) hat es nachträglich durch Beseitigung mannichfacher Fehlerquellen zu einem für exacte Bestimmungen geeigneten Instrument gemacht, ohne seine Handlichkeit zu verringern. Die vorgenommenen Verbesserungen betreffen die Farbennuance, Reinheit und Gleichmässigkeit des Goldpurpurglases, die Verwendung eines Melangeurs an Stelle der ungenauen Capillarröhrchen und eine Umgestaltung der Kammer, wonach der Bedarf an Blutlösung geringer, ein Ueberfliessen aus einer Kammerhälfte in die andere, sowie das Auftreten von störenden Lichtreflexen vermieden, und auch die Unsicherheit, welche sich aus der Ungleichheit der in's Gesichtsfeld fallenden Keilfärbung ergibt, vermindert wird. Die 100 theilige Scala ist beibehalten, durch Vergleich mit Oxyhämoglobinlösungen von bekanntem Gehalt kann dieselbe aber leicht auf Gewichtsprocente geaicht werden.

E. Veillon hat in sorgfältigen Versuchen für das Fleischl-Miescher'sche Hämometer die Fehlergrenze — einige Uebung vorausgesetzt — zu etwa 1 % der Scala, entsprechend 0,15 % Oxyhämoglobin, gefunden, eine Genauigkeit, die der mit dem Spectrophotometer erreichbaren nahezu gleichkommt.

A. Wróblewski[2]) hat bemerkt, dass das Absorptionsverhältniss des Oxyhämoglobins nur innerhalb bestimmter Concentrationen, von 0,0006 bis 0,002 *g* in 1 *cc*, völlig constant ist. Unterhalb dieser Grenzen wird es etwas kleiner gefunden, während es oberhalb derselben mit steigender Verdünnung rasch zunimmt. Dieses Verhalten, das auf Dissociation des Oxyhämoglobins bezogen wird, scheint dem Kohlenoxydhämoglobin abzugehen.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Bayerlein.

Ueber die Anwendung der Photographie in Criminalfällen hat P. Jeserich einen mit Demonstrationen verbundenen Vortrag gehalten[3]), in dem er zeigt, welch' vorzügliches und vielseitiges Hülfsmittel dem

[1]) E. Veillon. Archiv f. experim. Pathologie u. Parmakologie **39**, 385; Jaquet, Correspondenzblatt f. Schweizer Aerzte 1897, No. 5 u. 6.

[2]) Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau 1896, S. 386.

[3]) Haupt-Versammlung des Verbandes selbstständiger öffentl. Chemiker, Leipzig 1897. Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 406.

Gerichtschemiker in der Photographie zu Gebote steht. Betreffs der interessanten Einzelfälle, welche Jeserich in seinem Vortrag behandelt, sei auf das Original verwiesen.

Zum Nachweis von Atropin und zur Unterscheidung von Strychnin. F. Giotto und F. Spica[1]) haben bei der Untersuchung zweier Leichen gefunden, dass gewisse Fäulnissproducte, wahrscheinlich Ptomatine, die bekannte Vitali'sche Atropinreaction[2]) theilen. Sie empfehlen deshalb neben dieser Farbenreaction sowohl die Geruchsproben[3]) als auch die physiologische Prüfung vorzunehmen.

Die von den Verfassern über die Zersetzung von Atropinlösungen ausgeführten Versuche ergaben, dass reines Atropin sich leichter zersetzt als seine Salze, und dass die sich im Allgemeinen langsam vollziehende Zersetzung durch das Licht und durch organische Substanzen beschleunigt werde.[4])

Da die oben erwähnte Vitali'sche Atropinreaction nach den Ergebnissen von Versuchen, die Menegazzi[5]) anstellte, auch das Strychnin und seine Salze liefern, hat D. Vitali[6]) zur Unterscheidung beider Alkaloide folgende Reactionen angegeben:

Strychnin entwickelt beim Behandeln mit Salpetersäure keinen Geruch, während sich bei Atropin unmittelbar nach dem Verdunsten der Salpetersäure ein angenehmer Geruch bemerkbar macht.

Oxydationsmittel färben Strychnin braun, Atropin bleibt farblos.

Beim Abdampfen des Alkohols nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung gibt Atropin einen violetten Rückstand, der bei neuerlichem Zusatz von alkoholischem Kali noch intensivere Färbung annimmt.

Wird nach erfolgter Rothfärbung durch alkoholisches Kali Wasser zugesetzt, so wird der Atropinrückstand weiss, der von Strychnin braun.

Nach Oxydation des Atropins durch Salpetersäure und Behandlung des Rückstandes mit Ammoniak bilden sich braune Tröpfchen, welche durch alkoholisches Kali violett gefärbt werden. Strychnin gibt unter denselben Bedingungen mit Ammoniak eine orangerothe und nach Zusatz

---

1) L'Orosi 1890, Nr. 10; durch Pharm. Centralhalle **32**, 26.

2) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 563 (1881).

3) Vergl. Fresenius, qualitative Analyse, 16. Auflage. S. 595.

4) Vergl. hierzu Paltauf, diese Zeitschrift **37**, 343 (1898).

5) Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **48**, 373.

6) Rép. de Pharm. **50**, 544; durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **49**, 247.

von alkoholischem Kali eine vorübergehende violette Färbung, die bald in Blutroth übergeht.

Schüttelt man die ammoniakalische Lösung des Oxydationsproductes von Atropin mit Chloroform aus, so hinterbleibt beim Verdunsten der Chloroformlösung ein fast farbloser Rückstand, welcher beim Behandeln mit alkoholischem Kali dauernd violett gefärbt wird. Strychnin färbt bei gleicher Behandlung das Chloroform lichtbraun und gibt beim Verdunsten einen braunen Rückstand, der sich mit alkoholischem Kali dunkelorange färbt.

Ueber Ptomatine, welche bei der chemischen Untersuchung von in Fäulniss übergegangenen Leichentheilen auf Alkaloide mit diesen isolirt werden [1]) hat M. Vey [2]) eingehende Studien angestellt.

Die bis jetzt bekannten, etwa 60 verschiedenen Ptomatine, welche theils flüssig, theils fest, theils äusserst giftig und theils völlig harmlos sind, reagiren alle alkalisch und bilden mit Säuren Salze. Bekanntlich liefern dieselben mit verschiedenen sogenannten allgemeinen Alkaloidreagentien Reactionen, welche auch den Pflanzenalkaloiden zukommen.

Diese Erscheinungen sollen zwar nach der Ansicht von M. von Seńkowski [3]) niemals zu einer Verwechslung von Ptomatinen mit Pflanzenalkaloiden führen können, wenn man die erhaltenen verdächtigen Rückstände einer weiter gehenden Reinigung unterwirft und zur Identificirung eines vermutheten Alkaloids mehrere Reactionen anstellt, insbesondere auch das physiologische Verhalten des als Gift isolirten Körpers prüft.

Zur Darstellung der Ptomatine empfiehlt Vey das von Selmi angegebene Verfahren. Nach demselben wird das fein zertheilte Material mit seinem zweifachen Volumen 90 procentigen Alkohols übergossen, wenn nicht schon sauer, mit Weinsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bei 70° C. 24 Stunden lang am Rückflusskühler digerirt. Die warme Flüssigkeit wird mit Hülfe einer Saugpumpe filtrirt, aus dem Filtrat unter vermindertem Druck der Alkohol bei 28—30° entfernt, und der wässrige Rückstand filtrirt.

---

1) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **21**, 621 (1882); **22**, 478, 638 (1883); **23**, 285, 450 (1884); **24**, 484 (1885); **25**, 463, 609 (1886); **26**, 674 (1887); **29**, 78 und 738 (1890).

2) Bostoner Medical- and Surgical Journal; durch Zeitschrift des allgem. österreichischen Apotheker-Vereins **49**, 177.

3) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 359 (1898).

Hierauf erschöft man das Filtrat mit Aether, mengt die wässrige Lösung mit Glaspulver und verdampft im Vacuum zur Trockne. Der Rückstand wird wiederholt mit Alkohol extrahirt, der Alkohol im Vacuum abdestillirt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die eventuell zu filtrirende Wasserlösung wird mit doppelt kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und nach einander mit Aether, mit Benzol und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die erhaltenen Lösungen werden auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Nach dem verschiedenen Verhalten zu Lösungsmitteln theilt Vey die Ptomatine in fünf Klassen.

1. Aus saurer Lösung in Aether übergehende Ptomatine.

Dieselben liefern mit Gerbsäure und Jod- Jodkalium Niederschläge; Goldchlorid erzeugt keine Fällung. Einige Tropfen der wässrigen Lösung derselben hinterlassen beim Verdampfen einen Rückstand, welcher sich beim Erwärmen mit 3 Tropfen Salzsäure und 1 Tropfen Schwefelsäure violett färbt; Salpetersäure färbt ihn gelb. Zur Erkennung von Digitalin, welches ebenfalls aus saurer Lösung von Aether aufgenommen wird, behandelt man den Eindampfrückstand mit Schwefelsäure, wodurch derselbe rosa gefärbt wird, Bromdampf verwandelt diese Färbung in malvenroth.

2. Aus alkalischer Lösung in Aether übergehende Ptomatine.

Dieselben erzeugen vorübergehend Pupillenerweiterung und Verminderung der Respiration. Mit Jodsäure entsteht analog dem Morphin Zersetzung; Phosphormolybdänsäure gibt Violettfärbung, die in Blau übergeht; Platinchlorid erzeugt einen Niederschlag.

3. Aus alkalischer Lösung, nicht in Aether, aber in Chloroform übergehende Ptomatine.

Sie besitzen alle einen brennenden, bitteren Geschmack und sind beim Verdampfen der Chloroformlösung, selbst bei niederer Temperatur leicht zersetzlich. Jodsäure wird von allen reducirt, Jod-Jodkalium liefert krystallinische Niederschläge, Schwefelsäure und Fröhde Reagens (Lösung von Molybdänsäure oder molybdänsaurem Alkali in concentrirter Schwefelsäure) erzeugen Rothfärbung.

4. In Aether und Chloroform unlösliche, aus alkalischer Lösung in Amylalkohol übergehende Ptomatine.

Diese bilden mit Jodwasserstoffsäure lange, nadelförmige Krystalle. Sie reduciren Jodsäure nicht und geben auch nicht die gewöhnlichen Farbenreactionen der Alkaloide.

5. In Wasser lösliche Ptomatine, welche durch Aether, Chloroform und Amylalkohol nicht aufgenommen werden.

Sie sind fast geschmacklos und geben mit Schwefelsäure, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Jodwasserstoffsäure keine Reaction.

Ueber den Nachweis von Alkaloiden neben Ptomatinen hat J. Kratter[1]) Versuche ausgeführt, um festzustellen, in welcher Weise die Fäulnissproducte die Erkennung der Alkaloide beeinflussen. Zu diesem Zwecke wurden 2 *kg* einer nach 3 Monaten exhumirten Leiche in zwei Hälften getheilt, von denen die eine mit Strychnin versetzt wurde. Beide Portionen wurden nach dem Stas-Otto'schen Verfahren auf Alkaloide untersucht; nur aus der mit Strychnin versetzten liess sich letzteres als solches rein abscheiden und identificiren. In keinem der beiden Extracte konnten Körper aufgefunden werden, welche mit einiger Berechtigung als Pflanzenalkaloide hätten angesprochen werden dürfen.

Um zu constatiren, ob die von Brieger dargestellten Ptomatine auch aus kleinen Mengen Materials, wie solche dem Gerichtschemiker in die Hände kommen, erhalten werden, untersuchte Kratter 1625 *g* 4 Monate lang gefaulter Leichentheile eines an Sublimatvergiftung gestorbenen Mannes genau nach dem von Brieger angegebenen Verfahren.[2])

Neben Methylamin und Trimethylamin wurden Putrescin und Mydin sicher nachgewiesen, woraus hervorgeht, dass die Gegenwart von Sublimat die Bildung dieser Fäulnissbasen nicht verhindert hatte.

Ueber die quantitative Bestimmung des Arsens nach dem Princip des Marsh'schen Verfahrens hat Charles R. Sanger[3]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Da sie keinen Auszug erlaubt, kann ich hier nur auf dieselbe hinweisen.

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1891, Rep. S. 28; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 140.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 484 (1885) und **26**, 675 (1887).

[3]) American chemical Journal **13**, 431.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Ueber die Festsetzung der Atomgewichte der Elemente für praktisch-analytische Berechnungen. Von Seite einer im Kaiserlichen Gesundheitsamte tagenden Commission analytischer Chemiker ist dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft die Frage vorgelegt worden, welche Atomgewichtswerthe den praktisch-analytischen Berechnungen zu Grunde zu legen seien.

Die zur Entscheidung dieser Frage von der genannten Gesellschaft eingesetzte Commission, bestehend aus den Professoren H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert, hat einstimmig beschlossen, folgende Vorschläge zu machen:[1])

1. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16,000 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden.

2. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis folgende zur Zeit wahrscheinlichste Werthe vorgeschlagen:

Aluminium	Al	27,1	Chlor	Cl	35,45
Antimon	Sb	120	Chrom	Cr	52,1
Argon (?)	A	40	Eisen	Fe	56,0
Arsen	As	75	Erbium (?)	Er	166
Baryum	Ba	137,4	Fluor	F	19
Beryllium	Be	9,1	Gallium	Ga	70
Blei	Pb	206,9	Germanium	Ge	72
Bor	B	11	Gold	Au	197,2
Brom	Br	79,96	Helium (?)	He	4
Cadmium	Cd	112	Indium	In	114
Caesium	Cs	133	Iridium	Ir	193.0
Calcium	Ca	40	Jod	J	126,85
Cerium	Ce	140	Kalium	K	39,15

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **31, 2761 (1898).**

			Name	Symbol	Atomgewicht
	Co	59	Scandium	Sc	44,1
toff	C	12,00	Schwefel	S	32,06
	Cu	63,6	Selen	Se	79,1
	La	138	Silber	Ag	107,93
	Li	7,03	Silicium	Si	28,4
um	Mg	24,36	Stickstoff	N	14,04
	Mn	55,0	Strontium	Sr	87,6
in	Mo	96,0	Tantal	Ta	183
	Na	23,05	Tellur	Te	127
(?)	Nd	144	Thallium	Tl	204,1
	Ni	58,7*	Thorium	Th	232
	Nb	94	Titan	Ti	48,1
	Os	191	Uran	U	239,5
m	Pd	106	Vanadin	V	51,2
r	P	31,0	Wasserstoff	H	1,01
	Pt	194,8	Wismuth	Bi	208,5*
ım (?)	Pr	140	Wolfram	W	184
ber	Hg	200,3	Ytterbium	Yb	173
ı	Rh	103,0	Yttrium	Y	89
m	Rb	85,4	Zink	Zn	65,4
um	Ru	101,7	Zinn	Sn	118,5*
m (?)	Sa	150	Zirconium	Zr	90,6
ff	O	16,00			

der Tabelle macht die Commission folgende Bemerkungen:
: Zahlen sind im Allgemeinen nur mit so viel Stellen gegeben, dass letzte als sicher angesehen werden kann. Demgemäss sind die von mittelten Atomgewichte, bei denen die Fehler 3—6 Einheiten der Stelle betragen, mit zwei Stellen, die besser bestimmten anderen richte mit einer Stelle, und die weniger sicher bestimmten ohne stelle angegeben worden. Von dieser Regel ist nur bei Nickel, Wisd Zinn, welche mit* bezeichnet sind, abgegangen worden. Im ersten schah dies, um die wohl unzweifelhaft nachgewiesene Verschiedenischen den Atomgewichten des Kobalts und Nickels zum Ausu bringen, obwohl ein Abweichen von $\pm$ 0,2 Einheiten bei den ıngeführten Werthen nicht ausgeschlossen ist.
züglich Wismuth und Zinn ist ähnliches zu bemerken; die wahren wichte liegen wahrscheinlich näher an den angegebenen Werthen

als an den nächst liegenden ganzen Zahlen, während sie doch nicht auf 0,1 sicher sind.

Für Wasserstoff ist der Werth 1,008 als auf 0,001 sicher zu betrachten. Doch ist mit Rücksicht auf die Praxis die Abrundung auf 1,01 zugelassen worden, da hierdurch nur ein Fehler von $^1/_5$ % bedingt wird.

Die Elemente, deren Namen in der Tabelle mit ? versehen wurden, sind mit Unsicherheiten entweder hinsichtlich ihrer Homogenität oder bezüglich ganzer Einheiten ihrer Atomgewichtswerthe behaftet.

Hinsichtlich der von der Commission den Berathungen zu Grunde gelegten Gesichtspunkte kann an dieser Stelle nur auf das Original verwiesen werden.

Auch Th. W. Richards[1]) hat die bis jetzt vorliegenden Atomgewichtswerthe kritisch gesichtet und die wahrscheinlichsten Werthe für die einzelnen Elemente in einer Tabelle zusammengestellt.

Da dieselbe von der oben genannten Commission mit benutzt worden ist und nur in ganz wenigen Punkten von den Werthen abweicht, welche in der Tabelle auf S. 138 und 139 abgedruckt sind, so verweise ich hinsichtlich dieser Arbeit auf das Original.

---

1) American chemical Journal **20**, 543.

Berichtigung.

Im Jahrgang **37** dieser Zeitschrift Seite 662 lies in der Zusammenstellung der Weissweine des Jahrganges 1895 bei Nr. 20 unter Zucker „0,07“ statt „0,97“.



Zur Verwendung der mikrochemischen Reagentien in der analytischen Chemie.

Von

W. Lenz.

Zweite Mittheilung[1]).

Bestimmung des Gehaltes an Alkaloiden in China-Rinden.

I. Das Arzneibuch für das deutsche Reich, dritte Ausgabe (Pharmacopoea Germanica editio III) schreibt für China-Rinde folgendes Prüfungsverfahren vor: »Man schüttele 20 *g* feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 *cc* Ammoniakflüssigkeit, 20 *cc* Weingeist, 170 *cc* Aether und giesse nach einem Tage 100 *cc* klar ab. Nach Zusatz von 3 *cc* Normal-Salzsäure und 27 *cc* Wasser entferne man den Aether und Weingeist durch Destillation und füge nöthigenfalls noch so viel Normal-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf werde dieselbe filtrirt und in der Kälte mit 3,5 *cc* oder so viel Normal-Kalilauge unter Umrühren vermischt, bis Phenolphtaleïnlösung geröthet wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfliessenden Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht mehr röthen. Nach dem Abtropfen presse man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrirpapier, trockne sie zunächst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade vollkommen aus. . . .« In dieser Weise geprüft, müssen 100 Theile Chinarinde mindestens 5 Theile Alkaloide ergeben. Unter feinem Pulver versteht das Arzneibuch[2]) ein solches, welches durch ein Sieb mit 43 Maschen auf den laufenden Centimeter gegangen ist. Da letztere Bestimmung in der Vorrede des Arzneibuches enthalten ist, findet sie leider nicht immer

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 193 (1894).

[2]) Vorrede Seite XI unter 9.

die gerade bei Bestimmung der Chinaalkaloide besonders erforderliche Beachtung. Allerdings ist von verschiedenen Seiten die Verwendung feinsten Pulvers bei Untersuchung der Chinarinden vorgeschrieben worden. Haubensack[1]) zum Beispiel verwendet Rindenpulver, welches durch ein Sieb mit 43 Maschen auf den laufenden Centimeter gegangen ist, während C. C. Keller[2]), welcher Haubensack's Verfahren etwas abgeändert hat, nur kurzweg »feines« Pulver vorschreibt. Das kann aber zu Missverständnissen führen, denn im Handel werden die »feinen« Pulver des Arzneibuchs als »feinste« bezeichnet und eine zwischen dem »feinen« und dem »mittelfeinen«[3]) Pulver des Arzneibuches stehende Zerkleinerung ist von Alters her als feines Pulver bekannt.

Wie gross der Einfluss der Zerkleinerung auf die analytische Bestimmung der Alkaloide nach dem Verfahren des Arzneibuches ist, zeigen folgende Bestimmungen, welche sämmtlich mit ein und derselben Rinde[4]) — gutes Durchschnittsmuster in sogenannten chips — erhalten sind.

a) Sieb mit 26 Maschen	1) 4,07 %	Alkaloide
	2) 4,07 «	«
b) Sieb mit 43 Maschen	3) 5,84 «	«
	4) 5,85 «	«.

Ein anderes, geringwerthiges Rindenmuster (Abfälle besserer Sorten), welches 9,24 % Trockenverlust bei 100° C. und 3,24 % Asche ergab, liess nach dem Verfahren des Arzneibuches für die verschiedenen Zerkleinerungen bestimmen:

a) Sieb mit 26 Maschen:	α) 3,30 %	Alkaloide
	β) 3,21 «	«
b) Sieb mit 43 Maschen:	γ) 4,06 «	«
	δ) 4,07 «	«.

Man sieht, dass nach diesen Versuchen aus »mittelfeinem« Pulver nur etwa 70—80 % der aus »feinem« Pulver erhältlichen Menge von Alkaloiden gewonnen sind. Aehnliche Unterschiede waren bei allen Extractions-Verfahren zu erwarten, welche ohne Anwendung schärferer, die

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 228 (1892).
[2]) Apotheker-Zeitung **8**, 543; diese Zeitschrift **33**, 490 (1894).
[3]) Durch ein Sieb mit 26 Maschen auf den laufenden Centimeter erhalten.
[4]) Dieselbe ergab 9,88 % Trockenverlust bei 100° C. und 2,86 % stark alkalische Asche.

Zellsubstanzen angreifender chemischer Körper arbeiten. In der That bestätigte der Versuch diese Erwartung. Die desfallsigen Bestimmungen liessen folgende Ergebnisse gewinnen:

II. Nach Haubensack-Keller[1]) wurden (durch Ausziehen der Rinde mit Aether-Ammoniak) aus der für die Versuche 1—4 benutzten Rinde bei Verwendung der verschiedenen Zerkleinerungen gewonnen:

a) Sieb mit 26 Maschen:	5)	5,48 % Alkaloide
	6)	5,72 « «
b) Sieb mit 43 Maschen:	7)	6,96 « «
	8)	6,88 « «
c) Dasselbe Sieb, jedoch unter Verwendung der doppelten Gewichtsmengen für jeden Versuch (also 24 *g* Rindenpulver u. s. w.) . .	9)	6,94 « «
	10)	7,15 « «.

Das Mittel der Versuche 7—10 beträgt 6,98 %, dasjenige der Versuche 5 und 6 beträgt 5,60 % oder rund 80 % der ersteren Zahl. Auffallend ist die Mehrausbeute an Alkaloiden gegenüber dem Verfahren des Arzneibuches, namentlich wenn man erwägt, dass Keller die Rinde ohne den vom Arzneibuch beliebten Zusatz von Weingeist auszieht und damit scheinbar nur Rücksicht auf die Lösung des Chinins, nicht aber seiner Nebenalkaloide nimmt. Die Minderausbeute des Verfahrens nach dem Arzneibuche erklärt sich jedoch leicht dadurch, dass ein Theil der Alkaloide sich der Fällung durch Alkali entzieht, was durch Ausschütteln des alkalischen wässrigen Filtrates mit Chloroform nachgewiesen wurde.

III. Nach H. Meyer[2]) wird die fein gepulverte Chinarinde mit frisch dargestelltem Kalkhydrat und Spiritus ausgekocht, der Auszug mit Schwefelsäure angesäuert, von Alkohol befreit, die filtrirte wässrige Lösung alkalisch gemacht und durch Schütteln mit Chloroform erschöpft. Der Verdunstungsrückstand der Chloroform-Ausschüttelungen wird bei 110° C. getrocknet und gewogen. Bei genauer Befolgung der Meyer-schen Angaben wurden hierbei für die verschiedenen Zerkleinerungen des zu den Versuchen 1—10 benutzten Rindenmusters die folgenden Alkaloidgehalte gefunden:

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 490 (1894).
[2]) Diese Zeitschrift **22**. 292 (1883).

a) Sieb mit 26 Maschen: 11) 7,31 %
12) 7,44 «
b) Sieb mit 43 Maschen: 13) 7,50 «
14) 7,65 «[1])
15) 7,99 «[2]).

Das Mittel der Versuche 11 und 12 beträgt 7,43 % (mittelfeines Pulver), dasjenige der Versuche 13—15 ist 7,71 %. Der Unterschied ist unbedeutend und jedenfalls nicht grösser als die Unterschiede der Versuche 13—15 unter einander. Das Mittel aller fünf Versuche ist 7,58 %.

Die gewonnenen Alkaloide waren rein firnissartig und hielten auch nach sorgfältigstem Trocknen Chloroform zurück, von welchem sie erst durch wiederholtes Erhitzen und Abdampfen mit absolutem Alkohol befreit werden konnten.

Die vom Chloroform befreiten Alkaloide wurden krystallinisch erhalten. Es verloren jedoch dabei:

0,3721 *g* Rohalkaloide 0,0027 *g* = 0,72 %
0,3737 *g* « 0,0025 *g* = 0,67 «
im Mittel = 0,70 %.

Das oben berechnete Mittel von 7,58 % würde sich hiernach um 0,053 %, also rund auf 7,52 % chloroformfreie Gesammtalkaloide vermindern.

IV. Hiernach stand zu erwarten, dass auch das am genauesten und umständlichsten ausgearbeitete Verfahren nach Hielbig[3]), welcher bekanntlich die Rinde erst durch Behandlung mit Schwefelsäure aufschliesst, dann mit Alkohol und Kalk auszieht, ebenfalls Ergebnisse gewinnen lassen werde, welche in gewissen Grenzen unabhängig vom Grade der Zerkleinerung des Untersuchungsobjectes sind. In der That wurden

---

[1]) Das specifische Gewicht des Kalk-Alkoholauszuges wurde bei diesem Versuch zu 0,8372 bei 15° C. gefunden.

[2]) Specifisches Gewicht des Kalk-Alkoholauszuges 0,8382 bei 15° C. Meyer nimmt dasselbe durchschnittlich zu 0,84 an und legt diese Zahl seinen Berechnungen zu Grunde. Der Unterschied ist unbedeutend und ohne wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse.

[3]) Diese Zeitschrift **20**, 144 (1881). Ich benutze diese Gelegenheit zur Berichtigung eines Druckfehlers. Auf der angeführten Seite Zeile 16 von oben muss hinter das Wort „macerirt" eingeschoben werden: **„darauf werden 500 *cc* 95 procentigen Alkohols zugesetzt und wieder 2 Stunden macerirt."**

folgende Werthe — und zwar mit dem auch in den früher aufgezählten Versuchen verwendeten Muster — erhalten:

a) Sieb mit 26 Maschen	16) 7,72 %	Alkaloide
	17) 7,79 «	«
b) Sieb mit 43 Maschen	18) 7,32 «	«
	19) 7,33 «	«

Das Mittel der Versuche zu a) beträgt 7,73 %, zu b) 7,33 %. Der Unterschied ist geringfügig grösser als bei den Versuchen a und b des Meyer'schen Verfahrens, spricht aber diesmal deutlich zu Gunsten der Verwendung mittelfeinen Pulvers und nicht des von Hielbig vorgeschlagenen feinsten Pulvers; vermuthlich wird bei Verwendung des letzteren etwas Alkaloid durch die hinter einander folgende Einwirkung von Schwefelsäure und von Kalkhydrat zerstört. Das Mittel aller vier Bestimmungen nach Hielbig's Verfahren beträgt 7,54 % Gesammtalkaloide, also fast genau so viel als nach dem Verfahren von H. Meyer.

Wir sehen also, dass die Ergebnisse des einfachen Ausziehens der Rinden unter Anwendung des auf die Alkaloide nicht zersetzend wirkenden Ammoniaks wesentlich von dem Grade der Zerkleinerung der Untersuchungsobjecte abhängig sind, so dass die Ausbeute mit dem Feinheitsgrade der untersuchten Rindenpulver steigt. Andererseits kann bei Behandlung der Rinden mit chemisch stark angreifenden Körpern, wie Schwefelsäure und Kalk, der umgekehrte Fehler eintreten, das heisst es können bei feinst gepulverten Rinden Verluste durch Zersetzung der Alkaloide stattfinden.

Die besten Dienste musste man hiernach von einem Verfahren erwarten, welches die Inhaltsstoffe der Rinden löst ohne zersetzend auf die Alkaloide einzuwirken. Ein hierzu geeignetes Mittel schien aber nach meinen mikroskopischen Arbeiten in dem für den Mikroskopiker geradezu unentbehrlichen Chloralhydrat (concentrirte wässrige Lösung[1]) vorzuliegen.

---

[1]) Schimper (Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, Jena 1886, S. 5) empfiehlt eine Lösung von 8 Theilen Chloralhydrat in 5 Theilen Wasser. Beiläufig bemerkt ist nach meinen früheren Mittheilungen (Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie **11**, 18) das specifische Gewicht dieser Lösung bei 15° C. = 1,3677; das Brechungsvermögen für Natriumlicht n_D = 1,4272, das Zerstreuungsvermögen $n_F - n_C$ = 0,00788, letztere beiden bei 15,3° C.

Nach zahllosen mehr oder minder erfolgreichen Versuchen gelang es endlich, ein Verfahren auszuarbeiten, welches wissenschaftlichen Anforderungen zu genügen vermag. Das Verfahren ist folgendes:

10 *g* Rindenpulver werden in einem (bei dem abgekürzten Verfahren genau tarirten) Kochkolben von etwa 300 *cc* Inhalt mit einer Lösung von 20 *g* Chloralhydrat in 12,5 *g* Wasser gleichmässig durchfeuchtet über Nacht stehen gelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Letztere wird mit etwa 150 *cc* Spiritus von 61 Gewichtsprocent (Spiritus dilutus des Arzneibuches) und 2 *g* 25 procentiger Salzsäure (Acidum hydrochloricum des Arzneibuches) versetzt, eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswolle-Bausch abfiltrirt, und der Rückstand durch Waschen mit warmem Weingeist von 61 Gewichtsprocent, welchem anfangs einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, am besten unter Anwendung der Saugpumpe, völlig erschöpft. In dem so erschöpften Rückstande ist kein Alkaloid mehr nachweisbar. (Will man schneller und sparsamer arbeiten, so lässt man den Inhalt des Kochkolbens völlig erkalten, bestimmt das Gewicht und filtrirt einen genau festzustellenden Antheil — etwa 140 bis 170 *g* — der Lösung zur weiteren Verarbeitung ab. Bei unseren Versuchen ergab sich das Gewicht des völlig ausgezogenen Rückstandes von 10 *g* der bei den aufgezählten Versuchen verwendeten Rinde nach dem Trocknen bei 100° C. zu 7 *g* (genauer 6,911 *g*), deren Verdrängungsraum zu 6 *cc* (genauer 5,88 *cc*) bestimmt wurde).

Die alles Alkaloid enthaltende Lösung wird in einer (bei dem abgekürzten Verfahren genau tarirten) Porzellanschale zur Consistenz eines Syrups abgedampft und dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet, bis die Menge des hierbei abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Der Wasserzusatz und das Durchrühren ist so zu regeln, dass das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig geballt, abscheidet, weil im letzteren Falle Alkaloid mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Flüssigkeit wird nun vom flockig abgeschiedenen Harze durch ein Glaswolle-Filter mit Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt, der gehörig abgesogene und etwas ausgewaschene Rückstand nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser durchgearbeitet, nochmals abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. (Wie angestellte Versuche zeigten, kann man das Gewicht des mit Wasser versetzten

Schaleninhalts feststellen und einen genau zu bestimmenden Antheil des Filtrates zur weiteren Untersuchung verwenden. Man spart dann das Auswaschen und die Ergebnisse sind praktisch dieselben. Der Fehler, welchen das Gewicht der abgeschiedenen harzigen Bestandtheile theoretisch verursacht, scheint dadurch ausgeglichen zu werden, dass dieselben hartnäckig Alkaloid zurückhalten.)

Die erhaltene saure Alkaloid-Lösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge [1]) alkalisch gemacht und die alkalische Flüssigkeit sogleich mit Chloroform ausgeschüttelt. Drei auf einander folgende Ausschüttelungen mit je 100, 50 und 50 *cc* Chloroform pflegen zur Erschöpfung zu genügen. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden nun mit Wasser, welchem 2 % der Salzsäure des Arzneibuches zugesetzt waren, von ihrem Alkaloidgehalte befreit. Es genügten hierzu 100, 50 und 50 *cc* sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 *cc* reinem Wasser.

Die vereinigten sauren Flüssigkeiten besitzen weingelbe Färbung. Man versetzt sie im Scheidetrichter mit 100 *cc* Aether, alsdann mit Natronlauge im Ueberschuss, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Aetherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 *cc* Aether bis letzterer nichts mehr löst, was nach zweimaliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Aether muss gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Aether schwer lösliches Alkaloid abscheiden kann. [2]) Die vereinigten klaren ätherischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand bei 100° C. getrocknet und gewogen. (Bei dem abgekürzten Verfahren muss von den angewendeten Theilmengen auf das Ganze gerechnet werden.)

V. Nach diesem Verfahren wurden in dem auch bei den früheren Versuchen verwendeten Muster Chinarinde an Alkaloiden gefunden:

a) Sieb mit 26 Maschen:	20)	6,80 %
	21)	6,90 »
b) Sieb mit 43 Maschen:	22)	6,79 »
	23)	6,90 »

1) Eine zersetzende Einwirkung des Natrons auf das Alkaloid ist bei raschem Arbeiten nicht zu fürchten; bei Verwendung von Ammoniak wurden die Alkaloide augenscheinlich nicht so rein erhalten als nach dem Alkalisiren mit Natron.

2) Sollte sich eine solche Abscheidung nicht vermeiden lassen, so würde auf die von Keller beliebte Mischung von 3 Gewichtstheilen Chloroform und einem Gewichtstheil Aether, oder eine ähnliche Mischung, beziehungsweise ein anderes Lösungsmittel, zurückgegriffen werden müssen. Bei unseren Versuchen war das niemals erforderlich. Chloroform allein lässt jedenfalls viel zu unreine Alkaloide gewinnen.

im Mittel also 6,85 % Alkaloide. Ein Einfluss der Zerkleinerung auf das Ergebniss ist hierbei nicht wahrzunehmen, das gesteckte Ziel ist also durch die Anwendung des Chloralhydrates erreicht. Bemerkenswerth ist noch, dass bei einem Versuch 24 die Chinarinde nicht erst mit Chloralhydratlösung quellen gelassen, sondern nach Zusatz dieser Lösung unmittelbar mit dem sauren Spiritus erwärmt und im Uebrigen verfahren wurde, wie vorbeschrieben. In diesem Versuch wurden nur 6,43 % Gesammtalkaloide gewonnen. Dies zeigt, dass in der That diejenige Wirkung des Chloralhydrates, welche der Mikroskopiker als »aufhellende« bezeichnet, und welche in der Lösung der Inhaltsstoffe aller einzelnen Zellen, sowie in der Durchdringung der Zellwandungen besteht, das Verfahren erst analytisch brauchbar macht.

Die abgeschiedenen Alkaloide erschienen in allen Versuchen bei diesem Verfahren wesentlich reiner als bei irgend einem der geprüften anderen Verfahren. Am wenigsten rein erschienen die nach Hielbig gewonnenen Alkaloidgemische und darauf folgend die nach H. Meyer dargestellten Gesammtalkaloide; diese beiden Verfahren gaben dementsprechend aber auch die grösste Ausbeute. Nach Haubensack-Keller wurde ungefähr dieselbe Ausbeute erzielt wie nach dem neuen Verfahren, während die Arbeitsweise des Arzneibuchs erheblich weniger Alkaloide gewinnen liess.

Zur Prüfung der nach den verschiedenen Verfahren abgeschiedenen Alkaloidgemische auf Reinheit sollten dieselben nun auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Leider stellten sich diesem Plane persönliche und sachliche Hindernisse entgegen; das benutzte Rindenmuster war grösstentheils verbraucht und es standen nur die bei den einzelnen Versuchen bereits erhaltenen nicht erheblichen Alkaloidmengen zur Verfügung. So konnte denn zur Zeit nur eine alkalimetrische Prüfung einerseits und eine Bestimmung des Chiningehaltes als Herapathit nach de Vrij[1]) andererseits stattfinden.

Zur Ausführung der letzteren wurde das Gesammtalkaloid durch Ausziehen mit warmem Aether erschöpft, die Lösung sogleich zur Trockne verdunstet und der Trockenrückstand erst nach de Vrij weiter behandelt. Bei diesem Verfahren war eine Abscheidung von Chinin-

[1]) Diese Zeitschrift **21**, 295 (1882); 1 *g* des bei 100° C. getrockneten Herapathits wurde jedoch, Jörgensen's Formel entsprechend, = 0,5832 *g* wasserfreien Chinins gerechnet.

Cinchonidin, also ein Chininverlust durch Auskrystallisiren, nicht zu fürchten.

Zur alkalimetrischen Bestimmung der Basen sollte zunächst Jodeosin benutzt werden, doch eignete sich ein von Merck bezogenes Präparat nicht als Indicator, eine von Th. Schuchardt bezogene Verbindung war verwendbar, stand aber an Empfindlichkeit dem Brasilin und dem Hämatoxylin nach. Die Leistungsfähigkeit dieser beiden letzteren Indicatoren wurde mit Hülfe von selbst dargestelltem reinem Chininhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O = 378$ geprüft. Es ergab sich hierbei folgendes:

a) mit Brasilin

α. 0,1170 *g* Chininhydrat verbrauchten 3,05 *cc* Zehntel-Normal-Schwefelsäure = 0,1153 *g* Chininhydrat = 98,6 %.

β. 0,0927 *g* Chininhydrat verbrauchten 2,46 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,0930 *g* = 100,3 %.

γ. 0,1000 *g* Chininhydrat verbrauchten 2,65 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,1002 *g* = 100,2 %.

b) mit Hämatoxylin

δ. 0,1000 *g* Chininhydrat verbrauchten 2,75 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,1040 *g* = 104 %.

ε. 0,1139 *g* Chininhydrat verbrauchten 2,91 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,1100 *g* = 96,6 %.

ζ. 0,1133 *g* Chininhydrat verbrauchten 2,88 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,1089 *g* = 96,1 %.

Im Mittel dieser Versuche wurden mit Brasilin als Indicator wiedergefunden 99,7 %, mit Hämatoxylin 98,9 %, doch schwanken die Ergebnisse bei Anwendung von reinem Chininhydrat für Brasilin sehr wenig, für Hämatoxylin dagegen erheblich. Leider ist zur Prüfung des gefärbten Basengemisches das Brasilin nicht verwendbar, weil hier die Endreaction nicht genau erkennbar ist. Die Titrirung der bei den Analysen gewonnenen Gesammtalkaloide musste daher mit Hämatoxylin als Indicator geschehen. Den ermittelten Zahlen kommt also leider nur eine annähernde Genauigkeit zu.

Als beste Ausführungsweise einer alkalimetrischen Bestimmung der Basengemische stellte sich folgendes Verfahren heraus: Die genau abgewogenen Alkaloide wurden in 10 *cc* absolutem Alkohol[1]) gelöst, kohlen-

[1]) Die Handelswaare reagirte stets schwach sauer und wurde daher jedesmal sorgfältig neutralisirt.

säurefreies Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt, dann 1—2 Tropfen einprocentige alkoholische Hämatoxylinlösung zugesetzt und, nachdem die Mischung eine violettrothe Färbung angenommen hatte, erwärmt und mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure titrirt, bis die Farbe anfing in Gelb umzuschlagen. Das Moleculargewicht der Chinaalkaloide wurde bei Berechnung der Ergebnisse zu 309 [1]) angenommen.

Die Prüfung der nach den verschiedenen Arbeitsweisen erhaltenen Gesammtalkaloide liess nun folgende Ergebnisse gewinnen:

I. Verfahren des Arzneibuches.

a) 0,7714 *g* Gesammtalkaloide ergaben nach Anwendung aller vorgeschriebenen Correcturen 0,3073 *g* Herapathit = 0,1792 *g* = 23,23 % wasserfreies Chinin.

b) 0,6882 *g* Alkaloide ergaben ebenso 0,2527 *g* Herapathit = 0,1474 *g* = 21,42 % Chinin.

Im Mittel wurden also 22,3 % Chinin bestimmt.

In einem besonderen Versuche ergaben 0,7943 *g* Gesammtalkaloide 0,4577 *g* in Aether Unlösliches (nach dem Trocknen bei 100° C.) = 57,6 %, eine Zahl, welche dazu beitrug, der alkalimetrischen Berechnung das einfache Mittel der beiden hauptsächlichsten in Frage kommenden Moleculargewichte zu Grunde zu legen.

c) 0,1168 *g* Alkaloide erforderten zur Sättigung 3,5 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,10815 *g* = 92,59 % Reinalkaloid.

Leider hinterliess dies Alkaloid eine Spur stark alkalischer Asche, so dass diese Zahl nicht brauchbar ist.

II. Verfahren nach Haubensack-Keller.

Die Alkaloide erwiesen sich frei von Asche.

a) 0,6960 *g* Alkaloide ergaben 0,3375 *g* Herapathit = 0,1968 *g* = 28,28 % Chinin.

b) 0,6882 *g* Alkaloide ergaben 0,3365 *g* Herapathit = 0,1963 *g* = 28,52 % Chinin.

Im Mittel wurden also 28,4 % Chinin bestimmt.

[1]) Chinin, Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . . . . = 324
Cinchonin, Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$ . . . . . = 294
618,
im Mittel also 309.

c) 1,3874 *g* Alkaloide (von Versuch 9) erforderten zur Sättigung 37,1 *cc* Zehntel-Normalsäure = 1,1464 *g* = 82,63 %; aus der neutralisirten Flüssigkeit schieden sich 0,0406 *g* = 2,93 % des Rohalkaloides bei 110° C. getrocknete Harze aus.

d) 1,4296 *g* Alkaloide (von Versuch 10) erforderten zur Sättigung 38,5 *cc* Zehntel-Normalsäure = 1,1897 *g* = 83,22 % Reinalkaloid; abgeschiedenes Harz = 0,0490 *g* = 3,43 %.

Die Menge des Reinalkaloides ergab sich also durchschnittlich zu 82,93 % der Gesammt-Alkaloide, doch wurde dasselbe durchschnittlich von 3,18 % der Gesammtalkaloide an indifferenten wachsartigen Körpern begleitet.

III. Verfahren nach H. Meyer.

a) 0,6882 *g* Alkaloide ergaben 0,2966 *g* Herapathit = 0,1730 *g* = 25,15 % Chinin.

b) 0,1140 *g* aschefreie Alkaloide verbrauchten 2,80 *cc* Zehntel-Normalsäure = 0,0862 *g* = 75,7 % reine Basen.

In zwei weiteren Versuchen mit mehr Substanz wurde der Gehalt an Reinalkaloiden zwar zu 88,5 und zu 90,0 % gefunden, doch fand sich in diesem Alkaloid auch alkalisch reagirende Asche, so dass die beiden Versuche ausser Betracht bleiben müssen.

IV. Verfahren nach Hielbig.

a) 0,5544 *g* Alkaloide gaben 0,2377 *g* Herapathit = 0,1386 *g* = 25,00 % Chinin.

b) 0,8240 *g* Alkaloide gaben 0,3573 *g* Herapathit = 0,2084 *g* = 25,29 % Chinin.

Im Mittel wurden also 25,15 % Chinin als Herapathit abgeschieden.

c) 0,1204 *g* Alkaloide verbrauchten zur Sättigung 2,45 *cc* Zehntel-Normalsäure, entsprechend 0,0757 *g* = 62,88 % reine Basen.

d) 0,5744 *g* Alkaloide gaben 0,0042 *g* = 0,73 % Asche, welche durch 0,10 *cc* Zehntel-Normalsäure (entsprechend 0,00053 *g* Na_2CO_3) gesättigt wurde.

V. Chloral-Verfahren.

Die Alkaloide erwiesen sich frei von Asche.

a) 0,7005 *g* Alkaloide gaben 0,3260 *g* Herapathit = 0,1901 *g* = 27,19 % Chinin.

b) 0,6021 *g* Alkaloide gaben 0,3011 *g* Herapathit = 0,1756 *g* = 29,16 *g* Chinin.

Im Mittel wurden also 28,18 % Chinin abgeschieden.

c) 0,1000 *g* Alkaloide verbrauchten zur Sättigung 2,70 *cc* Zehntel-Normalsäure, entsprechend 0,08343 *g* = 83,43 % reine Basen.

Zur Ermöglichung einer Würdigung der gewonnenen Zahlen sind dieselben in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, beziehungsweise zu vergleichbaren Werthen umgerechnet:

Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse:

1. Bezeichnung des Verfahrens und Nummern der berücksichtigten Versuche	2. 100 *g* Rinde enthielten Gesammt-Alkaloide *g*	3. 100 *g* Gesammt-Alkaloide enthielten (alkalimetrisch) reine Basen *g*	4. 100 *g* Rinde enthielten Chinin *g*	5. 100 *g* Rinde enthielten nach 3. reine Basen *g*	6. 100 *g* Rinde enthielten nach 4. Chinin *g*	7. Bemerkungen.
I. Arzneibuch 3, 4	5,85	—	22,3	—	1,305	
II. Haubensack-Keller 7, 8, 9, 10	6,98*)	82,9	28,4	5,79	1,982	*) abzüglich 3,18 % wachsartige Körper = 6,98 — 0,22 = 6,76.
III. H. Meyer 11, 12, 13, 14, 15	7,58	75,7	25,2	5,74	1,910	
IV. Hielbig 16, 17, 18, 19	7,54	62,9	25,2	4,74	1,900	
V. Chloral-Verfahren 20, 21, 22, 23	6,85	83,4	28,2	5,71	1,932	

Diese Uebersicht zeigt, dass das Verfahren des Arzneibuches wissenschaftlich unbrauchbar ist. Nach Hielbig und Meyer erhält man die höchsten Werthe für Gesammt-Alkaloide, doch sind die gewonnenen Alkaloide mehr oder minder erheblich unrein. Das Verfahren nach Haubensack-Keller und das Chloral-Verfahren geben fast übereinstimmende Werthe. Jedenfalls stimmen die Werthe dieser beiden Arbeitsweisen in Grenzen der Versuchsfehler überein, doch soll nicht verkannt werden, dass sich die Werthe nach Haubensack-Keller im Durchschnitt eine Spur höher halten als diejenigen des Chloral-Verfahrens. Die nach Haubensack-Keller abgeschiedenen Gesammtalkaloide enthalten jedoch noch über 3 % wachsartige indifferente Körper und

dann setzt das Verfahren feinstes, durch ein Sieb mit 43 Maschen auf den laufenden Centimeter erhaltenes Pulver voraus.

Man könnte noch den Einwurf erheben, dass bei der Behandlung mit Chloralhydrat ein Theil der Alkaloide zersetzt werden dürfte. Dieser Einwand ist jedoch nach unseren Versuchen mit dem officinellen Chininum tannicum hinfällig.

a) 0,7226 *g* Chininum tannicum, bei 100° C. getrocknet, gaben bei Behandlung mit Natronlauge und dreimaligem Ausschütteln mit je 7 bis 8 *cc* Aether an letzteren 0,2206 *g* = 30,52 % bei 100° C. getrocknetes Chinin ab.

b) 0,6808 *g* Tannat liessen durch viermaliges Ausschütteln mit je 12 *cc* Aether 0,2128 *g* = 30,52 % Chinin gewinnen.

c) 0,9674 *g* Tannat mit überschüssiger Chloralhydrat-Lösung eine halbe Stunde lang im Wasserbade digerirt, dann mit Natron behandelt und mit Aether ausgeschüttelt ergaben 0,3038 *g* = 31,39 % Alkaloid.

d) 0,8462 *g* Tannat wurden mit überschüssiger Chloralhydratlösung, dann mit saurem Alkohol u. s. w. ganz wie bei Bestimmung der Chinaalkaloide behandelt; sie ergaben 0,2698 *g* = 31,88 % Chinin.

Bei Anwendung von Chloroform zum Ausschütteln des Chinins wurden Werthe erhalten, welche fast 1 % höher waren; durch wiederholtes Abdampfen mit absolutem Alkohol konnten die letzten Reste Chloroform aus dem Chinin-Rückstand entfernt werden.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass eine nachtheilige Wirkung des Chloralhydrates auf Chinin nicht festzustellen ist.[1])

Obgleich die mir vorschwebende Aufgabe, ein Verfahren zur Bestimmung der Chinaalkaloide auszuarbeiten, welches möglichst reine Basen gewinnen lässt und von der Zerkleinerung des Untersuchungsobjectes in gewissen Grenzen unabhängig ist, hiermit gelöst sein dürfte, kann ich mir doch nicht verhehlen, dass die zur Prüfung des Verfahrens vorgenommenen Versuche wiederum eine Reihe von Fragen und Zweifeln gezeitigt haben, deren Beantwortung und Bearbeitung jedoch naturgemäss anderen Arbeiten zu Grunde gelegt werden muss.

Es ist jedoch schon jetzt ersichtlich, dass das Verfahren durch Ausziehen mit starker Chloralhydrat-Lösung allgemeiner Anwendung fähig ist und sich insbesondere da empfehlen dürfte, wo die zu bestim-

---

[1]) Nebenbei ist auch ersichtlich, dass das Verfahren des Arzneibuches für das Deutsche Reich III. Ausgabe, welches bei Versuch a benutzt wurde, nicht die ganze Menge des vorhandenen Chinins gewinnen lässt.

menden Bestandtheile von Stärkemehl umschlossen sind, denn letzteres wird durch Chloralhydrat gelöst.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Josef Reusch, Dr. Brandt und Dr. Freinkel, welche sich nach einander den quantitativen Bestimmungen dieser Arbeit gewidmet haben, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Schutz der Absorptionsmassen bei Titrirapparaten.[1])

Von

Dr. **Wilhelm Steinfels.**

Hierzu Tafel I.

Die sogenannte Zu- und Abflussbürette ist wohl so alt als die Maassanalyse überhaupt. Sie findet immer da Anwendung, wo man mit Lösungen arbeitet, welche nicht luftbeständig sind, nicht »titerbeständig«. Bei dieser Art des Titrirens bleiben Vorrathsflasche und Bürette in permanenter Verbindung. Das Luftzuleitungsrohr, welches sich fast immer am Halse der Vorrathsflasche befindet, trägt, je nach der Natur der titrirten Lösung, entweder ein U-Rohr mit Natronkalk oder ist, wie bei sauren Lösungen, zum Beispiel Zinnchlorür, mit einem Wasserstoff- oder Kohlensäureentwicklungsapparate verbunden.

Am verbreitetsten ist wohl die erstere Art des Schutzes der Titerflüssigkeit, durch ein U-Rohr mit Natronkalk, welche bei alkalischen Lösungen, Kalilauge, Natronlauge, Aetzbaryt und Aetzammoniak angewendet wird. Der Natronkalk ist ein sehr gutes Kohlensäureabsorptionsmittel und hat seinen verdienten Rang als solches bis heute behauptet. Nichtsdestoweniger fällt dabei ein Umstand störend in's Gewicht, wie Jeder, der längere Zeit mit durch Natronkalk geschützten Laugen arbeitete, wird bezeugen können.

Es ist dies die stete Unsicherheit, in der man sich befindet hinsichtlich der momentanen Absorptionsfähigkeit des Natronkalks, respective hinsichtlich dessen Frische und Brauchbarkeit. So sieht man sich denn gezwungen, alle paar Tage

[1]) Die Erfindung ist durch Gebrauchsmuster des deutschen Reiches sub No. 80267 geschützt. Die vorläufige Ausführung der Apparate ist der Firma Max Kaehler und Martini in Berlin W., Wilhelmstrasse 50 übertragen.

den Titer der Lösung neu zu stellen. Ein weiterer Fehler, der sich zwar erst in zweiter Linie bemerkbar macht, ist der Umstand, dass der Natronkalk ausser Kohlensäure auch Wasser anzieht, und zwar ebensowohl von Innen als von Aussen. Auch hierdurch wird der Titer der Lösung, obwohl in entgegengesetztem Sinne zum ersten Fehler, beeinflusst.

Drittens lässt natürlich die Natronkalkschicht da, wo man mit Aetzammoniak arbeitet, ziemlich ungehindert Ammoniak in die Luft entweichen.

Dieses sind, kurz gesagt, die Fehler des jetzigen Systems, an die man sich zwar bald gewöhnt, die aber trotzdem als Fehler zu betrachten und womöglich zu beseitigen sind.

Auf die Frage, welche Umstände die Hauptschuld an diesen Mängeln des Apparates tragen, ist die principielle Antwort bald gegeben: das im Verhältnisse zum actuellen Bedarf sehr lange Offenliegen und daher verhältnissmässig rasche Unbrauchbarwerden der Schutzmasse, dem langen Gespannthalten einer Feder vergleichbar, die dadurch bald unelastisch und lahm wird. Demnach wäre also die Zeit, in der die Schutzmasse in Wirksamkeit tritt, möglichst zu beschränken, und es kommt hauptsächlich nur darauf an, das In- und Ausserfunctionsetzen des Natronkalkes auf eine möglichst mühelose, gleichsam automatische Art zu bewerkstelligen.

Zu diesem Zweck ist offenbar die bis jetzt gebräuchliche Art des Anbringens der U-Röhre nicht vortheilhaft; denn wenn man auch so zum Ziele gelangen könnte, etwa dadurch, dass die Natronkalkröhre beiderseits Kautschukschläuche trüge, die durch einen Quetschhahn zu verschliessen, respective bei Bedarf zu öffnen wären, so wäre doch diese Manipulation bei jedesmaliger Füllung der Bürette eine höchst mühsame, zeitraubende und ausserdem in ihrer Wirkung unsichere. Das Beste wird sein: Man verbindet sowohl zeitlich als auch örtlich den Ausfluss der Lösung mit der Luftreinigung, das heisst man bewirkt das Oeffnen des Ausflusshahnes der Standflasche zugleich mit dem Aufschliessen des Luftzuführungsrohrs, das Zuschliessen des Hahns aber mit der beiderseitigen Schliessung der Natronkalkröhre.

Die nächstliegende, eleganteste und compendiöseste Lösung dieser Aufgabe ist diejenige vermittelst des Glashahns, aus welcher sich sodann leicht Varianten construiren lassen, zum Beispiel die Uebersetzung in

ein System von Kautschukverschlüssen, wie sie für Lösungen, welche Glas angreifen, wie die Aetzalkalien, benöthigt werden. Es sei also, der leichteren Verständlichkeit wegen, zuerst der Glashahnverschluss besprochen.

Derselbe stellt sich dar als ein Hahnkörper mit drei Bohrungen. Die obere Bohrung vermittelt den Ausfluss der Flüssigkeit, die beiden unteren Bohrungen, die innerhalb des Glaskörpers gekrümmt verlaufen, sind für Zu- und Abfluss der Luft bestimmt. Die Achsen der Bohrungen sind so gelegt, dass durch eine einzige Drehung des Hahns um 90° Oeffnung respective Schliessung sämmtlicher Zuleitungsröhren herbeigeführt wird. Die Construction dieses Hahnes ist so einfach, dass wohl die beiden Abbildungen Figur 1(a) und 1(b) auf Tafel I zur Veranschaulichung genügen werden. Wie zum Voraus bemerkt werden soll, wurden in allen Zeichnungen die Verticalachsenebenen der oberen und unteren Bohrungen des leichteren Verständnisses halber zusammenfallend gedacht. In der Praxis dagegen wird es sich aus verschiedenen Gründen empfehlen, die unteren Bohrungen um 90° gegen die obere zu verstellen, hauptsächlich deswegen, weil bei dem geringsten Mangel in der Herstellung des Hahnkörpers leicht etwas Flüssigkeit die benachbarte Luftbohrung erreichen könnte, was bei dieser Aenderung so gut wie ausgeschlossen ist. Ausserdem lässt sich der Raum zwischen Flaschentubulus und Hahn erheblich verringern, was für die Festigkeit und Haltbarkeit des Apparates von günstigem Einflusse sein dürfte.

Die Figur 2 (auf Tafel I) zeigt uns die Verbindung des Natronkalkrohres mit dem Glashahn. Der Hahn ist im vorliegenden Falle nicht mittelst eines Kautschukstopfens in den unteren Tubulus der Vorrathsflasche eingefügt, sondern mittelst Glasschliffes, eine Verbindung wie sie für saure Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, zweckmässig ist. Der Hahn ist geöffnet. Die Pfeile deuten die Richtungen der ausströmenden Flüssigkeit, sowie der nachdringenden Luft an. Die Vorrathsflasche ist in dieser Figur — wie es hie und da, namentlich im Fabrikbetriebe, üblich ist — beweglich aufgehängt, damit man den Inhalt leicht ordentlich durchmischen kann.

Die Flasche wird durch einen breiten, schmiedeeisernen Bügel getragen. Dieser wiederum ist freischwebend aufgehängt zwischen zwei Consolen aus Walz- oder Gusseisen, welche an der Wand befestigt sind. Die beiden obersten Enden des Bügels sind nach aussen rechtwinklig umgebogen zum Schutze der Flasche, im Falle einer der Tragebolzen

abbrechen würde. Zwei dünne Reifen aus Schmiedeeisen, am oberen und untersten Bügelende angebracht, vervollständigen die Armatur der Flasche, indem sie dieselbe vor dem Ueberkippen sichern. Das Ausflussrohr des Hahnes, welches sich direct über der Bürette befindet, ist vortheilhaft mit einem kurzen Stück Gummischlauch überzogen, über das, luftdicht schliessend, ein kurzes Reagensröhrchen geschoben wird.

Figur 3 (Tafel I) zeigt den Apparat in der bei unseren praktischen Versuchen benutzten Zusammenstellung. Der in dem Stopfen des Vorrathsgefässes befindliche Aufsatz a dient zur Verhütung des Ueberdestillirens von Wasser aus der Titrirflüssigkeit in das Luftzuleitungsrohr b.

Dieser Theil des Apparates ist von grosser Wichtigkeit, da etwa überdestillirendes Wasser sich im untersten Theile der Röhre ansammeln, beim Oeffnen des Hahns theilweise in das Absorptionspräparat gelangen und dieses zerstören würde.

Der Destillationsaufsatz a besteht aus einer engen Röhre, welche über dem Flaschenstopfen auf Reagensröhrenweite erweitert ist. Der untere Theil, welcher in die Flasche hineinragt, endigt in einer hakenförmig gebogenen, fast capillaren Röhre, welche dazu bestimmt ist, die directe Destillation aus der Flasche zu verhindern und das Aufsteigen des Wassers etwas zu verringern.

Der oberste Theil der Röhre ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen, welcher die Ueberleitungsröhre aufnimmt. Diese hinwiederum trägt an ihrem untersten Ende eine, mit einem feinen Schlitz c nach Art eines Bunsen-Ventils versehene Kautschukkappe. (Eigentliche Bunsen-Ventile gewöhnlicher Art schliessen zu kräftig, so dass, namentlich bei fast leerer Flasche, der Luftzutritt nicht mehr erfolgt.) Ueber dem Stopfen ist die Glasröhre kugelförmig erweitert, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zurückzuhalten. Während zehn Wochen, in welchen der Apparat im Gebrauch war, functionirte dieses Ventil tadellos, so dass nicht ein Hauch von Feuchtigkeit in der obersten Erweiterung zu bemerken war.

Im Uebrigen unterscheidet sich der Apparat nicht wesentlich von den bisher gebräuchlichen, so dass von einer weiteren Beschreibung abgesehen werden kann. Nur ein Umstand verdient noch Beachtung. Da sofort nach Füllung der Bürette die Luftzufuhr abgesperrt wird, so bildet sich beim Ablassen der Flüssigkeit aus der Bürette eine Luftverdünnung in der Flasche, welche unter Umständen überhaupt jedes

Ausfliessen verhindern kann. Es lässt sich jedoch diesem Uebelstande wirksam begegnen.

Da bei gleich bleibendem Betrage der Volumvermehrung (in unserem Falle 50 *cc* = dem graduirten Theile der Bürette) der Grad der Luftverdünnung einzig und allein vom absoluten Luftvolumen in der Flasche abhängig ist, so handelt es sich auch nur darum, dieses Luftvolumen so gross zu machen, dass die entstehende Verdünnung desselben für die Praxis unschädlich wird. Da ferner der zur Ueberwindung der Luftverdünnung verfügbare Druck nur in der Flüssigkeitssäule besteht, welche die Bürette erfüllt, so wird dieselbe möglichst eng und langgestreckt genommen werden müssen.

Bei Versuchen zeigte es sich, dass, um eine gewöhnliche 50 *cc*-Bürette vollständig ausfliessen zu lassen (ohne dass sich der Meniscus der Lösung in der Bürette merklich änderte) das Luftvolumen in der Flasche nicht unter 2,5 bis 3 Liter betragen durfte. Am besten benutzt man eine 10 Liter haltende Flasche, welche man nur zu circa $^2/_3$ ihres Inhalts mit der betreffenden Lösung füllt. Unter diesen Umständen ergaben 20 *cc* $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, mit Säure titrirt, stets haarscharf dieselben Zahlen, gleichgültig ob sie dem obersten oder dem untersten Theile der Bürette entnommen wurden, ein Beweis dafür, dass der Flüssigkeitsmeniscus sich nicht merkbar geändert hatte.

Die experimentellen Proben auf Brauchbarkeit des Glashahnverschlusses werden am Ende dieser Arbeit im Zusammenhange gebracht werden, und wir wenden uns nun zu einer zweiten Art der Ausführung desselben Princips, zum Quetschhahnverschluss.

Wie bereits bemerkt wurde, eignet sich der Glashahn trotz seiner eleganten Einfachheit für alle diejenigen Fälle nicht, wo es sich um Lösungen handelt, die Glas angreifen, also vorzugsweise um die praktisch wichtigen Alkalihydroxyde. Es musste daher, um dem neuen Principe allseitigen Erfolg zu sichern, darauf Bedacht genommen werden, es auch diesen Verhältnissen anzupassen.

Das einzige, in Betracht kommende Material war (Silber, das jedoch immer noch zu theuer ist, und allenfalls auch Nickel ausgenommen) Kautschuk, und in der That hält es nicht schwer, das einmal erkannte Princip mit Hülfe des Quetschhahns auch in ein System von Kautschukverschlüssen zu übersetzen.

Eine kleine Schwierigkeit besteht einzig in der Auswahl des Quetsch-
hnsystems, da die Aufgabe gestellt ist, mit einer Bewegung mehrere
:ei) Kautschukschläuche zugleich mit vollkommener Exactheit zu
iliessen, respective zu öffnen.

Der alte Federquetschhahn konnte kaum ernstlich in Frage kommen,
.bst wenn seine Schenkel so lang gemacht würden, dass ihre Richtung
im Oeffnen annähernd parallel würde. Die Sicherheit für richtige
inction wäre, namentlich nach längerem Gebrauch, nur eine geringe.
ier auch der Schraubenquetschhahn schien in dieser Beziehung nicht
:l besser, abgesehen davon, dass er sehr stark und daher sehr plump
tte gearbeitet sein müssen, um die nöthige Schliesskraft zu erreichen.
isserdem hätte der Spielraum, welcher der Schliessplatte um die Füh-
ngsstangen herum nothwendig bleiben muss, einen genauen Schluss
schwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Als das Richtige für den
rliegenden Fall erschien ein Quetschhahn, wie er in Figur 4 a—c
afel I) dargestellt ist. Obschon uns kein ähnliches System bekannt
, das bereits in der Praxis angewandt würde, wagen wir es doch
:ht, dasselbe als neu uns zuzusprechen, da der darin enthaltene
danke ausserordentlich einfach und naheliegend ist.

Das kleine Apparatchen besteht aus einem Gestell aus Messing oder
once, worin eine excentrische Walze fix aber drehbar gelagert ist.
cht darunter befindet sich ein zweiter, walzenähnlicher Körper, der
seinem oberen Theile der Rundung der oberen Walze entsprechend
anelirt, an seiner untern Hälfte dagegen walzenförmig gerundet ist.
:lagert ist dieser Körper ebenfalls in dem nämlichen Gestelle, jedoch
:ht fix, sondern in einem Schlitze, welcher der darin gleitenden Achse
ien Bewegungsspielraum von oben nach unten gleich der Excentricität
r oberen Walze (circa 5 *mm*) gestattet. Zwischen diese zweite Walze
d die Basisplatte des Gestelles werden die zu quetschenden Schläuche
igeschoben. Ist der excentrische Theil der oberen Walze nach oben
:richtet, Figur 4 c, so steht auch, vermöge der federnden Kraft der
ummischläuche emporgehalten, die untere Walze in ihrem höchsten
and. Wird hierauf die obere Walze mittelst einer seitlich ange-
rachten Hebelstange um circa 120° gedreht, so wird die untere Walze
uf die Schläuche gedrückt und dieselben dadurch beliebig stark zu-
ammengequetscht. Figur 4 zeigt der Reihe nach die seitliche Ansicht a,
lie Draufsicht b, je einen Querschnitt mit nach oben c, respective nach

unten d gerichtetem Excenter, und endlich in e eine perspectivische Ansicht bei geschlossenen Schläuchen.

Die Vortheile dieses Systems vor Feder- und Schraubenquetschhahn sind einleuchtend. Einmal kommen nur starre Körper, das heisst eine fix gelagerte, unverrückbare Walze zur Verwendung, so dass die Quetschung allerorten zugleich und in gleicher Stärke eintritt. Zweitens ist der Mechanismus spielend mittelst einer Hebelstange in Bewegung zu setzen und gestattet drittens eine äusserst feine Regulirung der Schlauchöffnungen. Auch verletzt die untere Walze wegen ihrer runden Form den Kautschuk nicht, und schliesslich lässt sich das allmähliche Erlahmen der federnden Kraft der Schläuche dadurch unschädlich machen, dass man eine Papierscheibe von entsprechender Dicke unter dieselben schiebt. Die praktischen Versuche bestätigten auch hier im weitesten Umfange die Brauchbarkeit des Verschlusses.

Was nun den gesammten Apparat mit Quetschhahnverschluss betrifft, so ist derselbe wiederum sehr einfach. Figur 5 (Tafel I) stellt die wichtigsten Theile desselben, so wie sie wirklich zusammengehören und bei den experimentellen Untersuchungen benutzt wurden, dar. Das Ganze ist auf ein Brettchen aus Hartholz montirt, welches durch ein Winkeleisen wiederum an dem starken Brette, das der Standflasche zur Unterlage dient, befestigt wird.

Auf das Brettchen ist in der Höhe des Flaschentubus, jedoch von diesem etwas entfernt, der Quetschhahn in lothrechter Richtung aufgeschraubt. Durch ihn hindurch sind die Schlauchfortsätze dreier Glasröhren gelegt Die oberste, aus dem Tubus kommende, ist wiederum die Ausflussröhre. Je etwa 2 *cm* links und rechts vom Quetschhahn ist die Röhre abgebrochen und durch ein Stück dickwandigen Gummischlauches ersetzt, welcher die Verbindung durch den Quetschhahn hindurch herstellt. Das Röhrenstück rechts ist rechtwinklig nach unten gebogen und vermittelt, wie in Figur 3, den Zufluss zur Bürette. Die beiden unteren Röhren vermitteln, wiederum genau wie beim Glashahn, den Zu- und Abfluss der Luft. In unserer Figur 5 tritt durch den mittleren Schlauch die Luft herein, geht durch die gebogene Glasröhre in das U-Rohr mit Natronkalk oder dergleichen, sodann durch den dritten Schlauch, wiederum durch den Quetschhahn und endlich um die hintere Seite des Brettchens herum und zum Hals der Flasche, wo sie in dieselbe eintritt. Selbstredend ist auf alle Verbindungen von Röhren

und Schläuchen die grösst mögliche Sorgfalt zu verwenden. Sie müssen mittelst Drahtligaturen vollkommen luftdicht gemacht werden. Das U-Rohr wird am vortheilhaftesten wie in Figur 5 beweglich, mit einer Flügelschraube versehen, angebracht, um jederzeit, ohne den ganzen Apparat zu demontiren, behufs neuer Füllung weggenommen werden zu können. Die Anordnung des Gesammten ist mit Ausnahme des eben Erklärten genau dieselbe wie in Figur 3.

Während bisher nur das Theoretische, sowie das Mechanische des neuen Apparates behandelt wurde, gehe ich jetzt zur chemischen Seite der Arbeit über.

Dieser letzteren fällt natürlich die Aufgabe zu, die in jedem Falle zweckmässigen Absorptionspräparate zu bestimmen, respective zu behandeln. Hauptsächlich aber wird sie sich mit der Frage der praktischen Brauchbarkeit, mit der chemischen Controle des Apparates, zu befassen haben.

Alkalische Lösungen. Es kommen als solche in erster Linie in Betracht: Aetzkali- und Aetznatronlauge, sodann Aetzbaryt und Aetzammoniak, für welche (mit Ausnahme des Ammoniaks) nur der Quetschhahnverschluss anwendbar ist. Als Luftreinigungsmittel wird fast allgemein gekörnter Natronkalk verwendet. Auch bei unseren Versuchen wurde das U-Rohr mit frischem Natronkalk beschickt, doch wird es sich in Anbetracht des guten Schutzes gegen die äussere Luft, welche ja einen der Hauptvorzüge des neuen Systems bildet, empfehlen als Absorptionsmittel Kali oder Natron in kleinen Stücken zu verwenden. Zudem böte dieses energische Absorptionspräparat den Vortheil, dass man jederzeit nach seinem Aussehen seine Tauglichkeit zu weiterem Gebrauche leicht beurtheilen könnte.

Die Controle des Quetschhahnverschlusses wurde einfach in der Weise vorgenommen, dass die 10 Liter haltende Standflasche mit einer circa $^1/_{10}$ normalen Natronlauge gefüllt wurde. Nachdem man nun die Flasche während etwa einer Woche unbenutzt hatte stehen lassen, um den Luftraum über der Flüssigkeit sich mit Wasserdampf sättigen zu lassen, wurde der Titer festgestellt, indem Proben von je 20 *cc* der Bürette entnommen und mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure auf das genaueste neutralisirt wurden. Diese Titerstellungen wurden alle drei bis vier Tage wiederholt. Indem nun jeweilen die Hälfte der Proben unter Anwendung von Methylorange als Indicator, die andere aber mittelst Phenolphtaleïns titrirt wurde, war eine eventuelle Zunahme der Kohlensäure leicht und

genau zu constatiren. Es ist einleuchtend, dass die vollständige Brauchbarkeit in dem Falle erwiesen war, wo entweder die mit Methylorange und die mit Phenolphtaleïn erhaltenen Zahlen genau dieselben waren, oder sich wenigstens während des ganzen, möglichst langen Versuchstermins parallel blieben.

Wie wir hoffen, ist durch unsere praktischen Versuche, welche während einer Versuchsdauer von sechs Wochen mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurden, dieser Beweis erbracht worden. Obgleich, wie nachstehende Tabelle darthut, die beiden Zahlenreihen von Anfang an, trotz sorgfältiger Darstellung der Lösung, um circa $^1/_{10}$ *cc* von einander abweichen, so hat sich dieses Verhältniss, die durch die erlaubten Versuchsfehler veranlassten kleinen Schwankungen abgerechnet, doch niemals geändert. Bemerkenswerth ist ferner noch der Umstand, dass die mit Hülfe des Schwimmers vorgenommenen Einstellungen des Flüssigkeitsstandes in der Bürette jeweilen nach drei bis vier Tagen noch genau stimmten, ein directer Beweis für die vollkommene Schliesssicherheit des Quetschhahns. In nachstehender Tabelle gibt jede Zahl das Mittel aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Titrationen.

Titration der Natronlauge.

Versuchstag	Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, Indicator Methylorange	Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, Indicator Phenolphtaleïn	Differenz *cc*
1.	19,87	19,78	0,09
3.	19,85	19,75	0,10
6.	19,85	19,76	0,09
10.	19,84	19,74	0,10
13.	19,87	19,76	0,11
17.	19,88	19,79	0,09
20.	19,84	19,76	0,08
22.	19,85	19,75	0,10
26.	19,83	19,71	0,12
29.	19,82	19,73	0,09
33.	19,81	19,72	0,09
36.	19,79	19,68	0,11
39.	19,80	19,70	0,10
42.	19,82	19,73	0,09

Saure Lösungen. Für saure Lösungen eignet sich, wie bereits erwähnt, vorzugsweise der Glashahnverschluss, da keine derselben Glas angreift, also auch kein Festsitzen des Hahnkörpers zu besorgen ist, besonders wenn man denselben mit einer Spur Vaselin einschmiert, was namentlich bei Lösungen mit reducirenden Eigenschaften keinen schädlichen Einfluss hat.

Als wichtigstes Beispiel dieser Categorie wurde zu unsern Versuchen Zinnchlorürlösung herangezogen, welche bekanntlich allgemein zur titrimetrischen Bestimmung des Eisens dient. Als Schutz vor der sehr leicht eintretenden Oxydation dient häufig Kohlensäure, welche aus einem Kipp'schen Apparate entwickelt wird, der mit der Standflasche in permanenter Verbindung steht. Auch U-Röhren, ganz analog den Natronkalkröhren bei den alkalischen Lösungen, kommen zur Anwendung, indem sie mit Sauerstoff absorbirenden Präparaten, wie Pyrogallol, Kupferchlorür und dergleichen, beschickt werden.

Für unsere Untersuchungen wurde als Sauerstoff in vorzüglicher Weise absorbirendes Präparat Chromchlorür benutzt.

Die Darstellung desselben geschieht am besten nach Hempel.[1])

Diese Methode stammt ursprünglich von von der Pfordten und soll hier wörtlich wiedergegeben werden.

»Man stellt durch Erhitzen von Chromsäure mit concentrirter Salzsäure zunächst eine grüne chlorfreie Lösung von Chromchlorid dar, die dann mit Zink und Salzsäure reducirt wird. Da sich von dem zur Reduction verwendeten Zink stets schwammige Flocken abscheiden, so muss die Lösung filtrirt werden. Zu diesem Zwecke führt man die Reduction in einem Kolben mit spritzflaschenähnlicher Vorrichtung aus. Das längere Rohr ist oberhalb des Kolbens abwärts gebogen und hier mit einer feinen Kugelröhre versehen, welche Glaswolle oder Asbest enthält. Zuerst lässt man das bei der Reduction entstehende Wasserstoffgas einige Zeit durch diese Röhren entweichen, verschliesst dann die äussere Röhre und drückt sie in die Flüssigkeit hinab. Der Wasserstoff muss nunmehr die kürzere Röhre, das Mundstück der Spritzflasche, passiren, welches ein Kautschukventil enthält. Die so entstandene Chromchlorürlösung wird nun unter einem Kohlensäurestrom in eine gesättigte Natriumacetatlösung einlaufen gelassen, wobei ein rother Niederschlag von Chromoacetat entsteht, der mit kohlensäurehaltigem Wasser durch

---

[1]) Gasanalytische Methoden von Hempel.

Decantiren ausgewaschen wird. Das rothe Chromoacetat besitzt eine relativ grosse Beständigkeit, es lässt sich in feuchtem Zustande in verschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Flaschen unbestimmte Zeit aufbewahren. Beim Auswaschen des entstandenen rothen Niederschlages setzt man zuerst freie Essigsäure zu, um etwa ausgeschiedenes basisches Zinkcarbonat zu lösen. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen zinkfreies Präparat. Zur Absorption von Sauerstoff zersetzt man dasselbe mit Salzsäure unter Luftabschluss. Es ist zweckmässig, einen Ueberschuss an Chromoacetat anzuwenden, um das Auftreten von freier Salzsäure zu vermeiden.«

Der von uns benutzte Apparat war genau der Figur 3 (Tafel I) entsprechend zusammengesetzt. Das U-Rohr wurde, um einer vollständigen Absorption des Sauerstoffs sicher zu sein, von bedeutender Länge genommen, Es besass eine lichte Weite von 2 *cm* und eine Schenkelhöhe von 80 *cm* ohne den unteren Bogen, so dass die Luft eine Absorptionsstrecke von nahezu zwei Meter zurücklegen musste. Auf die Füllung dieser Röhre musste, bei der ausserordentlich grossen Oxydationsfähigkeit des Chromchlorürs viel Sorgfalt verwendet werden. Die Röhre wurde vorerst mit erbsengrossen Bimssteinstückchen gefüllt und die Luft durch längeres Einleiten eines lebhaften, trockenen Kohlensäurestroms entfernt. Dann löste man das gut ausgewaschene Chromoacetat in der berechneten Menge Salzsäure und drückte die Lösung mittelst eines Kohlensäurestroms rasch in die U-Röhre hinein, deren schon vorher mit Glasröhrchen versehene Stopfen nun rasch ganz geschlossen wurden. Dr Tage liess man hierauf die Röhre stehen und entleerte sie dann rasc indem man sie fast horizontal hielt und einen starken Strom seh getrockneter Kohlensäure hindurchjagte, wodurch zugleich auch ei Trocknung der Röhre bewirkt wurde. Die mit der Chromchlorürlös getränkten Bimssteinstückchen müssen eine bläuliche, nicht aber e grüne Färbung zeigen, welche letztere auf bereits eingetretene C dation schliessen liesse. Während des Durchleitens der Kohlens versieht man den oberen Theil des einen Schenkels mit einer 10 langen Schicht von gekörntem Chlorcalcium, worauf die Röhre unter dem Glashahn angebracht wird. Selbstredend werden sämm Kautschukverbindungen mittelst Drahtligaturen verstärkt.

Was die Darstellung der Stannochloridlösung betrifft, so dieselbe ganz nach den bekannten Vorschriften bereitet. Die F wurde vor dem Eingiessen der Lösung mit Kohlensäure gefüllt u

Ganze während einer Woche stehen gelassen, bevor mit den regelmässigen Titerstellungen begonnen wurde.

Die Titerstellungen wurden, wie bei der Prüfung der Natronlauge, während eines Zeitraums von etwa 4 Wochen alle drei bis vier Tage vorgenommen, und zwar in bekannter Weise mit Hülfe einer Ferrichloridlösung von genau bekanntem Eisengehalte und einer empirisch dargestellten Jodlösung, welche vor jeder Versuchsreihe auf ihren Wirkungswerth gegen die Stannochloridlösung geprüft wurde.

Nachstehende Tabelle beweist, dass auch in diesem Falle der Titer der Stannochloridlösung eine ganz befriedigende Constanz zeigte.

Titration der Zinnchlorürlösung.

Versuchs-tag	Cubik-centimeter Ferrichlorid	Cubik-centimeter Zinnchlorür
1.	20	19,04
4.	20	19,08
7.	20	19,06
10.	20	19,02
12.	20	19,00
15.	20	19,05
19.	20	19,04
22.	20	19,04
25.	20	19,05
28.	20	19,09
30.	20	19,09

Ueber die Verwendung eines einfachen Apparates bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

Von

Dr. Fritz Pregl,

Assistent am physiologischen Institute in Graz.

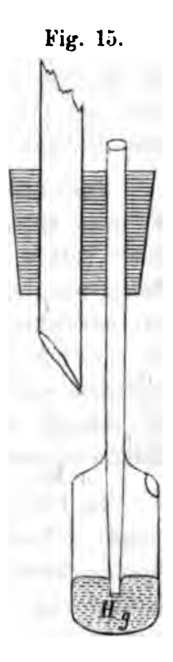
Um das Zurücksteigen der vorgelegten Schwefelsäure beim Abdestilliren des Ammoniaks, welches insbesondere dann leicht eintritt, wenn man vorsichtig mit kleiner Flamme destillirt, zu verhüten, sind bisher verschiedene Mittel in Anwendung gekommen. So brachte man zum Beispiel im absteigenden Theil des Destillationsrohres eine kugelige Erweiterung an, die gegebenen Falles die zurücksteigende Schwefelsäure aufnehmen sollte; es dürfte aber bei einer plötzlich auftretenden Druckverminderung, etwa in Folge Auslöschens der Flamme oder eines Luftzuges, trotzdem die Möglichkeit eines Zurückschleuderns von Schwefelsäure nicht ganz ausgeschlossen sein. Man hat ferner die Säure in einer dicht angeschlossenen Péligot'schen Röhre vorgelegt, was gegen das Zurücksteigen wohl vollkommen schützt, aber die Unbequemlichkeit des Umgiessens und Nachspülens der Säure oder die der Titration in der Péligot'schen Röhre selbst nach sich zieht.

Ferner hat man, wie zum Beispiel bei einem von der Firma Dr. Peters u. Rost in den Handel gebrachten Destillationsapparate, einen Glashahn angebracht, durch den man im Falle einer Druckverminderung Luft in das Innere des Apparates einlassen kann, welcher also die Anwesenheit einer beaufsichtigenden Person erfordert.

Schon vor Jahren habe ich mir einen kleinen Apparat angefertigt, der dies automatisch besorgt. Durch die weitere Bohrung des Kautschukstopfens, welcher den Destillationskolben verschliesst, geht wie gewöhnlich der die Schaumkugel tragende aufsteigende Theil des Destillationsrohres. Durch die zweite, engere ist die Glasröhre des aus nebenstehender Figur 15 ohne weiteres verständlichen automatischen Quecksilberventiles gesteckt, welches bis nahe an die Mitte des Kolbens in dessen Inneres hineinragt. Sobald im Inneren des Apparates eine derartige Druckverminderung eintritt, dass der Gegendruck eine etwa 5 *cm* hohe Wassersäule zu heben vermag, strömt durch das Quecksilberventil mit leise knatterndem Geräusche Zimmerluft ein, in der entgegengesetzten Richtung aber bewirkt das Ventil einen vollständigen Abschluss. Es ist am vortheilhaftesten, die Menge des Quecksilbers so zu bemessen, dass

die Spitze des Glasröhrchens etwa 2 *mm* unter das Niveau des Quecksilbers eintaucht. Dieser Apparat functionirt so sicher, dass man bei Anwendung einer kleinen Flamme und bei Zusatz von Talk an Stelle von Zinkstaub, nach der Angabe von Argutinsky auf Kühlung überhaupt ganz und sogar auch auf die Schaumkugel verzichten kann. Auf diese einfache Weise erhielt ich aus reinem Harnstoff 46,69 % N, während die Theorie 46,71 % fordert. Der Hauptvortheil ist aber, dass man sich nach dem Anstecken der Flamme unter dem Destillationskolben und Ingangsetzung der Destillation um dieselbe bis zu ihrer Beendigung überhaupt nicht mehr zu bekümmern braucht.

Fig. 15.



Herr Gustav Eger, Glasbläser in Graz (Mayffredygasse), verfertigt diese Quecksilberventile.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Tabelle zur Berechnung von Oleum-Analysen.

Von

L. Grünhut.

Den Gehalt des Oleums an Schwefeltrioxyd bestimmt man derart, dass man zunächst die Gesammt-Acidität der betreffenden Probe volumetrisch ermittelt und dieselbe auf SO_3 berechnet. Den so gefundenen Betrag zieht man von 100 ab und erfährt auf diese Weise den Wassergehalt der Probe. Man berechnet, wieviel SO_3 mit dieser Wassermenge zu Schwefelsäure (H_2SO_4) verbunden ist und zieht diesen Betrag von dem Gesammt-SO_3 ab; die Differenz gibt den Trioxyd-Gehalt der Oleumprobe an.[1]) Man kann natürlich eben so gut die Gesammt-Acidität in

[1]) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. 2, S. 565.

Procenten H_2SO_4 ausdrücken und erhält so einen Werth der grösser ist als 100. Der Betrag, um welchen derselbe 100 übersteigt, verhält sich zum Trioxyd-Procentgehalt wie das Moleculargewicht des Wassers zum Moleculargewicht des Schwefeltrioxyds.'

Zur Ausführung solcher Berechnungen sind wiederholt einfache Formeln angegeben worden.[1]) Trotzdem scheint das Bedürfniss nach einer Tabelle zu bestehen, die aus dem Ergebnisse der acidimetrischen Bestimmung ohne weitere Berechnung den Gehalt an Trioxyd zu entnehmen erlaubt. Eine solche Tabelle ist vor längerer Zeit von R. Gnehm[2]) mitgetheilt worden und in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie und in das Taschenbuch für Sodafabrikation übergegangen. Sie schreitet um ganze Procente Schwefeltrioxyd fort, erfordert also Interpolationen für die Ermittlung zwischenliegender Gehalte.

Im Folgenden theile ich eine von mir berechnete neue Tabelle mit, welche erlaubt jeden beliebigen SO_3-Gehalt durch eine einfache Summirung zweier Zahlen direct zu entnehmen. Sie schreitet nach Hundertstel-Procenten des auf H_2SO_4 berechneten Titrirergebnisses fort und nimmt dennoch keinen grösseren Raum ein als die Tabelle von Gnehm, dürfte also vor dieser einen gewissen Vorzug besitzen. Zu ihrem Gebrauche ist Folgendes zu bemerken.

Die linke Hälfte der Tabelle gibt die Trioxydmenge an, welche den gefundenen ganzen Procenten H_2SO_4 entspricht. Beispielsweise entspricht dem Werthe 106 % die Zahl, welche man in der Kreuzung der Verticalspalte 10 und der Horizontalspalte 6 findet, also 26,657 %; dem Werthe 110 % entspricht die auf der Kreuzung der Verticalspalte 11 und der Horizontalspalte 0 sich findende Zahl, also 44,428 %. Im Allgemeinen wird man von den Zahlen vor dem Komma die beiden ersten als Ueberschrift der vordersten Verticalspalten, die dritte in der mit * überschriebenen Spalte aufsuchen müssen. In ähnlicher Weise kann man der rechten Hälfte der Tabelle die Werthe für die Decimalstellen entnehmen. Man sucht in der mit * bezeichneten Spalte die erste Stelle

[1]) Z. B. von C. Fürstenau, Wagner's Jahresbericht 26, S. 237 (1880), von G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie. 2. Aufl. 1, S. 797 (1893), sowie von P. Dobriner und W. Schranz, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896, S. 454.

[2]) J. Post, Chemisch-technische Analyse. 1. Aufl. S. 443 (1881); 2. Aufl. 1, S. 729 (1889).

Tabelle zur Ermittlung des Schwefeltrioxydgehaltes im Oleum aus der als H_2SO_4 berechneten Gesammt-Acidität.

Ganze.				Hundertstel.									
10	11	12	*	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44,428	88,857	0	0	0,044	0,089	0,133	0,178	0,222	0,267	0,311	0,355	0,400
4,443	48,871	93,300	1	0,444	0,489	0,533	0,578	0,622	0,666	0,711	0,755	0,800	0,844
8,886	53,314	97,743	2	0,889	0,933	0,977	1,022	1,066	1,111	1,155	1,200	1,244	1,288
13,329	57,757	—	3	1,333	1,377	1,422	1,466	1,511	1,555	1,599	1,644	1,688	1,733
17,771	62,200	—	4	1,777	1,822	1,866	1,910	1,955	1,999	2,044	2,088	2,133	2,177
22,214	66,643	—	5	2,221	2,266	2,310	2,355	2,399	2,444	2,488	2,532	2,577	2,621
26,657	71,085	—	6	2,666	2,710	2,755	2,799	2,843	2,888	2,932	2,977	3,021	3,066
31,100	75,528	—	7	3,110	3,154	3,199	3,243	3,288	3,332	3,377	3,421	3,465	3,510
35,543	79,971	—	8	3,554	3,599	3,643	3,688	3,732	3,776	3,821	3,865	3,909	3,954
39,986	84,414	—	9	3,999	4,043	4,087	4,132	4,176	4,221	4,265	4,310	4,354	4,398

hinter dem Komma auf und geht von da aus horizontal nach rechts bis man in die Spalte gelangt, die oben mit der Zahl überschrieben ist, welche der zweiten Stelle hinter dem Komma entspricht. So findet man beispielsweise für 0,78 den Werth 3,465 %. Die Zahl für die ganzen Procente und diejenige für die Decimalstellen sind schliesslich zu addiren.

Hatte man bei der directen Titration 106,78 % H_2SO_4 gefunden, so ergibt sich aus 26,657 (entsprechend 106) + 3,465 (entsprechend 0,78) = 30,12 der Procent-Gehalt des betreffenden Oleums an Schwefeltrioxyd.

Eine derartige directe Anwendung meiner Tabelle, wie derjenigen von Gnehm, ist natürlich auf die Fälle beschränkt, in welchen die oben angegebene Berechnungsweise überhaupt zulässig erscheint, also nur dann, wenn Schwefeldioxyd und Bleisulfat in dem betreffenden Oleum nur in Spuren oder in zu vernachlässigenden Mengen sich vorfinden.

Will man das Schwefeldioxyd berücksichtigen, so verfährt man in folgender Weise. In einem aliquoten Theile der wässrigen Lösung des Oleums bestimmt man den Schwefeldioxydgehalt durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung. In einem anderen gleich grossen Volumen der Oleumlösung misst man die Gesammt-Acidität mit $^1/_2$ normaler Natronlauge. Hat man hierbei Phenolphtaleïn als Indicator verwendet, so zieht man von der verbrauchten Menge Lauge für jeden beim ersten Versuch gebrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung 0,2 *cc* $^1/_2$ Normallauge ab, bei Benutzung von Methylorange jedoch 0,1 *cc* [1]). Das auf diese Weise corrigirte Ergebniss der Titration berechnet man (wie oben) auf H_2SO_4 und addirt hierzu den gefundenen Procentgehalt an SO_2. Auch jetzt muss der Ueberschuss des so ermittelten Werthes über 100 % sich zum Trioxydgehalt verhalten wie das Moleculargewicht des Wassers zu demjenigen des Schwefeltrioxyds. Es ist also für diesen Werth meine Tabelle direct zu benutzen.

Ich erläutere die Rechnung an einem Beispiel.[2]) Zur Analyse dienten 3,5562 *g* Oleum, die auf 500 *cc* verdünnt wurden; für jede

[1]) Vergl. G. Lunge, Zeitschrift für angewandte Chemie 1895, S. 221. — Bei Anwendung von Phenolphtaleïn tritt der Umschlag ein, wenn Na_2SO_3, bei Methylorange dagegen wenn $NaHSO_3$ entstanden ist.

[2]) Dasselbe Beispiel führt Lunge, a. a. O. an.

Probe wurden 100 *cc* = 0,71124 *g* Oleum verwendet. Bei der Titrirung verbrauchte man 5,40 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-Jodlösung, entsprechend 0,017296 *g* oder 2,43 % SO_2. Ferner brauchte man beim Titriren mit Methylorange 34,40 *cc* $^{1}/_{2}$ Normal-Natronlauge. Davon sind 0,54 *cc* abzuziehen; die verbleibenden 33,86 *cc* entsprechen 0,830247 *g*, beziehungsweise 116,73 % H_2SO_4. Hierzu kommen 2,43 % SO_2; Summa = 119,16 %. Die Tabelle lehrt, dass diesem Werth ein Trioxyd-Gehalt von 85,13 % entspricht. Die Zusammensetzung der Oleumprobe ist also

SO_2	2,43 %
SO_3	85,13 «
H_2SO_4 (Differenz) . . .	12,44 «

Soll auch das Bleisulfat, beziehungsweise der Abdampfungsrückstand, berücksichtigt werden, so ist der betreffende Procentgehalt gleich demjenigen an SO_2 zu dem corrigirten Titrationsergebniss hinzuzuzählen.

Die Werthe der Tabelle sind auf drei Decimalen angegeben; die zu bildende Summe ist also noch in der zweiten Decimale genau. Für die Berechnung dienten die von der Berliner Commission festgesetzten Atomgewichte[1]) H = 1,01, O = 16, S = 32,06.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Kalis. A. Atterberg[2]) hatte bei Düngesalzen nach der in der Stassfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Methode[3]) höhere Werthe erhalten als nach der in Schweden vorgeschriebenen Methode und suchte dies darauf zurückzuführen, dass die erstere Methode ein unreines Kaliumplatinchlorid liefert.

Diese Behauptung ist von Tietjens und Apel[4]) und weiter von H. Precht[5]) als völlig unberechtigt zurückgewiesen worden.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 138.
[2]) Diese Zeitschrift **36**. 314 (1897).
[3]) Diese Zeitschrift **36**, 311 (1897).
[4]) Diese Zeitschrift **36**, 315 (1897).
[5]) Diese Zeitschrift **36**, 315 (1897).

Atterberg[1]) hat in einer neueren Arbeit die Frage weiter verfolgt und scheint nunmehr der Ansicht zuzuneigen, dass die von ihm beobachteten höheren Resultate der Stassfurter Methode einer Verunreinigung des Kaliumplatinchlorids durch Gyps, sowie durch Chlornatrium und basisches Chlormagnesium zuzuschreiben sind, welche Beimengungen bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschrift in den Niederschlag übergehen können. Die Bildung von Gyps wird durch den kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure bedingt, welcher nach der Ausfällung mit Chlorbaryum zulässig sein soll, während die Beimengung von Chlornatrium und basischem Chlormagnesium dadurch zu erklären ist, dass die vorgeschriebene Menge Platinchlorid nicht völlig genügt, um sämmtliche vorhandenen Alkalien und alkalischen Erden in Platindoppelsalze überzuführen.

C. G. Eggertz und L. F. Nilson[2]) haben es nun unternommen die sich entgegenstehenden Ansichten aufzuklären, indem sie zunächst die Bestimmung des Kalis in einer Reihe von Düngesalzen, sowohl nach der Stassfurter Methode, als auch nach der in Schweden vorgeschriebenen Methode ausführten.

Nach der in Schweden jetzt geltenden Vorschrift für Düngesalze werden 10 *g* der Probe in einem 1 *l* fassenden Messkolben mit ungefähr 300 *cc* Wasser übergossen und mit einem Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure[3]) versetzt. Der Inhalt des Kolbens wird bis nahe zum Sieden erhitzt, worauf man unter lebhaftem Umschwenken eine sehr verdünnte Chlorbaryumlösung in einem äusserst dünnen Strahl zufliessen lässt, bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist und nur Spuren von überschüssigem Chlorbaryum in der Lösung vorhanden sind. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und 50 *cc* der klaren Lösung in einer Schale von Porzellan oder Platin mit 10 *cc* Platinchloridlösung auf dem Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedunstet. Der Abdampfungsrückstand, welcher an den Wandungen des Gefässes nicht festtrocknen darf, wird mit 90procentigem Alkohol übergossen und die Schale hierauf sich selbst überlassen, bis sich das Kaliumplatinchlorid gut abgesetzt hat. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wird alsdann unter Anwendung

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift, 17. September 1896.

[2]) Kongl. Landtbruks-Akademiens Handlingar och Tidskrift **35**, 326; von L. F. Nilson eingesandt.

[3]) Die Verfasser verwendeten anstatt der verdünnten Salzsäure von unbestimmtem Gehalt einen Cubikcentimeter rauchende Salzsäure.

einer Saugvorrichtung durch ein vorher gewogenes Asbestfilter gegossen und das Kaliumplatinchlorid durch mehrmaliges Decantiren mit kleinen Alkoholmengen ausgewaschen. Sobald der ablaufende Alkohol farblos geworden ist, wird der Niederschlag mit Alkohol auf das Filter gespült und mit Aether nachgewaschen, worauf die Röhre, bei 130° C. getrocknet, gewogen wird.

Eggertz und Nilson sammelten bei beiden Methoden das äusserst fein vertheilte Kaliumplatinchlorid auf einem Asbestfilter, welches in einem Trichterrohr mit perforirtem Platinconus angebracht war. Derartige Filter, welche nur 5—6 *g* wiegen, haben sich für diesen Zweck sehr bewährt.

Aus den mitgetheilten Analysenresultaten geht hervor, dass die beiden Methoden nahezu übereinstimmende Werthe ergeben; namentlich zeigen sich bei den Kainiten nur sehr unbedeutende Abweichungen, während die Differenzen bei den calcinirten Salzen zwar etwas grösser, aber auch nur von geringer Bedeutung sind.

Die Ursache der weit grösseren Abweichungen, die Atterberg gefunden hat, muss daher nicht in den Methoden selbst, sondern in deren Ausführung gesucht werden. Die vielfachen Fehlerquellen, welche sich bei der Kaliumplatinchlorid-Methode geltend machen können, werden nun von Eggertz und Nilson in sehr eingehender Weise besprochen.

Tietjens und Apel haben bereits darauf hingewiesen, dass die Stassfurter Salze, insbesondere die calcinirten Düngesalze, lebhafte Neigung zeigen Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Eggertz und Nilson halten es daher für wünschenswerth und nothwendig, dass, namentlich bei den calcinirten Düngesalzen, neben dem Kaligehalt auch der Wassergehalt festgestellt wird, und zwar nach einem zu vereinbarenden Verfahren. Auch Atterberg[1]) erkennt in einer neueren Arbeit auf Grund eigener Versuche an, dass der in Schweden gefundene Mindergehalt an Kali hauptsächlich durch die grosse Hygroskopicität der Düngesalze begründet ist.

R. Fresenius[2]) schreibt vor 10 *g* Salz in 300 *cc* heissem Wasser zu lösen, den ungelösten Rückstand abzufiltriren und die klare Lösung nach Zufügen von einem Cubikcentimeter Salzsäure weiter zu behandeln. Nach der Stassfurter und der schwedischen Methode sind die Salze

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 261.

[2]) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 292.

dagegen mittelst Wasser und Salzsäure in Lösung zu bringen, und der ungelöste Rückstand ist nicht abzufiltriren, bevor man zur Ausfällung der Schwefelsäure schreitet. Da die Bestimmungen nur das wasserlösliche Kali ergeben sollen, haben die deutschen Versuchsstationen auf der Versammlung zu Kiel im Jahre 1895 vereinbart, jeden Salzsäurezusatz auszuschliessen und auf 10 *g* Salz nur 400 *cc* Wasser anzuwenden, das 15 Minuten lang im Kochen erhalten wird.

Eggertz und Nilson sprechen sich für das letztere Verfahren aus und empfehlen weiter, den ungelösten Rückstand abzufiltriren.

Von den zu verwendenden Reagentien ist zunächst das Chlorbaryum auf Reinheit zu prüfen, da sich auch in den garantirt reinen Präparaten des Handels nicht selten Kali findet. Das Platinchlorid muss vor allem frei von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid sein; nach H. Precht[1]) können weitere Fehler dadurch entstehen, dass das Platinchlorid Platinchlorür und Stickoxydplatinchlorid, N_2O_2, $PtCl_6$, oder auch freie Salzsäure enthält. Die Nothwendigkeit einer tadellosen Platinlösung, als erste Vorbedingung für eine gute Kalibestimmung, haben kürzlich auch J. H. Vogel und H. Haefcke[2]) betont und, wie schon früher Precht, ein einfaches und sicheres Verfahren zur Darstellung einer solchen Lösung beschrieben.

Das in Gegenwart von Kalisalzen abgeschiedene Baryumsulfat ist bekanntlich immer durch Chlorkalium verunreinigt, auch wenn die Fällung in stark salzsaurer Lösung vorgenommen wird. Das Chlorkalium lässt sich dadurch vollständig entfernen, dass man das Baryumsulfat nach vorsichtigem Glühen mit warmem Wasser auswäscht und diese Operation nochmals wiederholt. Diese zeitraubende Behandlung lässt sich vermeiden, wenn man nach einer von West[3]) aufgestellten Regel eine Correctur anbringt, durch welche auch gleichzeitig das Volumen des Baryumsulfats in Rechnung gezogen wird. Da sich übrigens die beiden Fehler, welche man dadurch begeht, dass man sowohl das Volumen des Baryumsulfats, wie auch das mitgerissene Chlorkalium unberücksichtigt lässt, einigermaassen ausgleichen, können dieselben bei der Analyse der Stassfurter Salze mit geringem Kaligehalte ausser Acht gelassen werden. Bei den mehr concentrirten Fabrikaten schreibt die Stassfurter Methode vor, den gefundenen Procentgehalt an Kali um

---

1) Diese Zeitschrift **18,** 511 (1879)

2) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **47**, 97.

3) Diese Zeitschrift **20**, 359 (1881).

0,16 zu erhöhen, während die schwedische Methode in dieser Hinsicht nichts bemerkt.

Bei einigen Versuchen Atterberg's betrug die Menge des von dem Baryumsulfat zurückgehaltenen Kalis nach der Stassfurter Methode 0,22 % und nach der schwedischen Methode 0,64 %. Eggertz und Nilson führen den wesentlich grösseren Verlust bei der letzteren Methode auf den Umstand zurück, dass 10 g Salz unter Zusatz von nur einem Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure gelöst werden. Nach dieser fehlerhaften Vorschrift wird bei allen calcinirten Salzen höchstens eine neutrale, wenn nicht gar eine alkalische Lösung, bei Kainit und Carnallit dagegen nur eine schwach salzsaure Lösung erhalten, so dass bei der nun folgenden Abscheidung der Schwefelsäure stets grössere Mengen von Kali mit in den Niederschlag übergehen. Die Verfasser haben sich auch deswegen bei den eigenen Versuchen veranlasst gesehen, die Salze unter Zusatz von einem Cubikcentimeter rauchender Salzsäure zu lösen.

Die Schwefelsäure soll bei der Fällung mit Chlorbaryum vollständig entfernt und dabei doch jeder Ueberschuss des letzteren vermieden werden.

Wenn sich dies auch bei einiger Uebung leicht erreichen lässt, so kann diese Schwierigkeit doch umgangen werden, wenn man nach einem schon wiederholt gemachten Vorschlage die Schwefelsäure durch eine Chlorbaryumlösung von genau bekanntem Gehalt abscheidet, nachdem man zuvor die Menge der Schwefelsäure in dem betreffenden Salze bestimmt hat.

Ein Ueberschuss von Chlorbaryum wirkt bekanntlich dadurch nachtheilig, dass das entstehende Baryumplatinchlorid bei der Behandlung mit Alkohol unter Abscheidung von schwer löslichem Chlorbaryum zersetzt wird. Auf dieses Verhalten des Baryumplatinchlorids ist schon von Precht hingewiesen worden, und auch Vogel und Haefcke, sowie Atterberg bestätigen, dass die Gegenwart von Chlorbaryum Veranlassung zu einer Verunreinigung des Kaliumplatinchlorids gibt.

P. Rohland[1]) hat nun die Beobachtung gemacht, dass das Chlorbaryum, welches in Aethylalkohol fast unlöslich ist, von Methylalkohol ziemlich leicht gelöst wird. Es löst sich ein Gewichtstheil des Chlorids bei Zimmertemperatur in 78 Gewichtstheilen absolutem Methylalkohol von 0,790 specifischem Gewicht bei 15 ° C. Rohland, welcher das Verhalten einiger Salze der Platinwasserstoffsäure studirte, hat weiter

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie 15, 412.

festgestellt, dass das Baryumplatinchlorid bei der Behandlung mit Aethylalkohol von 80 Volumprocenten in unlösliches Chlorbaryum und lösliches Platinchlorid zerfällt, welcher Vorgang auch bei der Digestion des Salzes mit Methylalkohol stattfindet. In letzterem Falle erfolgt jedoch nach der Zersetzung eine vollständige Auflösung des Salzes, da das Chlorbaryum von dem Methylalkohol ziemlich leicht aufgenommen wird.

Die Nutzanwendung dieser Beobachtung für die Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid besteht darin, dass man bei der Ausfällung der Schwefelsäure weniger vorsichtig zu sein braucht, da ein geringer Ueberschuss von Chlorbaryum ohne Nachtheil ist, wenn man nach dem Vorschlage Rohland's nach dem Abdampfen mit überschüssigem Platinchlorid den Rückstand mit Methylalkohol digerirt und den letzteren dann durch Aether verdrängt.[1])

Die Stassfurter Methode schreibt vor auf 0,357 *g* eingewogenes Salz 5 *cc* Platinchloridlösung (10 *cc* = 1 *g* Pt) in Anwendung zu bringen. Wie bereits erwähnt, hat Atterberg die Behauptung aufgestellt, dass diese Platinmenge bei den calcinirten Düngesalzen unzureichend ist, und dadurch die zu hohen Resultate dieser Methode zum Theil begründet sind. Wenn sich auch nicht bestreiten lässt, dass die vorgeschriebene Platinmenge in den meisten Fällen nicht hinreicht, um alle Basen in Chloroplatinate überzuführen, so lehren doch die von Eggertz und

---

[1]) In einer späteren Veröffentlichung (Zeitschrift für anorgan. Chemie **16**, 306.) erläutert Rohland die Dissociation der Salze der Platinchlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung. Er erörtert den Einfluss der Temperatur bei der Spaltung der genannten Doppelsalze und führt aus, dass aus einer Lösung von Baryumplatinchlorid bei Zimmertemperatur Baryumchlorid auskrystallisirt, während oberhalb 80° C. sich das gelbe Salz der Platinchlorwasserstoffsäure mit Baryum bildet. Dagegen ist das Natriumplatinchlorid schon bei Zimmertemperatur existenzfähig.

Rohland weist darauf hin, dass das bisher bei den Kalibestimmungen befolgte Verfahren bereits empirisch den aus seinen Beobachtungen zu ziehenden Nutzanwendungen Rechnung trage. Er betont noch besonders, dass die Temperatur des Wasserbades, auf welchem das Eindampfen vorgenommen wird, jedenfalls über 80° C., am besten auf etwa 90° C. zu halten ist, da sich sonst in Aethylalkohol schwer lösliches Baryumchlorid abscheidet. Andererseits räth Rohland unter besonderem Hinweis auf die entgegengesetzte Angabe H. Precht's [Diese Zeitschrift **18**, 514 (1879).] davon abzusehen, die Lösung bis zur vollständigen Trockne einzudampfen, da entwässertes Natriumplatinchlorid in Alkoholen jeglicher Concentration — gleichgültig ob Aethyl- oder Methylalkohol — unlöslicher ist als krystallwasserhaltiges.

Nilson ausgeführten Versuche, dass die unbedeutenden Mengen von Chloriden, welche als solche zurückbleiben, durch das Auswaschen mit Alkohol vollständig in Lösung gebracht werden und ein vollkommen reines Kaliumplatinchlorid erhalten wird.

Um das gewogene Kaliumplatinchlorid auf Reinheit zu prüfen, verfahren Eggertz und Nilson in folgender Weise. Der fein vertheilte Niederschlag, welcher sich auf dem oben beschriebenen Asbestfilter befindet, wird mit einem Cubikcentimeter Wasser von Zimmertemperatur übergossen, die wässrige Lösung wird unmittelbar wieder mit der Pumpe abgesaugt, mit 1 *cc* 98procentigem Alkohol und schliesslich mit 1 *cc* Aether verdrängt, der Rückstand 10 Minuten bei 130° C. getrocknet und gewogen. Die bei reinem Kaliumplatinchlorid in Lösung gehende Salzmenge schwankt von 6,6 bis 7,4 *mg* und beträgt im Durchschnitt 7,0 *mg*. Es stimmt dieser Befund mit der Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids überein, indem nach W. Crookes von 1 *g* Wasser 9,2 *mg* gelöst werden. Die etwas niedrigere Ziffer erklärt sich leicht dadurch, dass das Salz durch Absaugen nicht vollständig von der Wasserlösung befreit werden kann und durch den Zusatz von Alkohol das noch in Lösung befindliche Salz wieder abgeschieden wird. Dass das beschriebene Verfahren geeignet ist, Verunreinigungen in dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid nachzuweisen, haben die Verfasser dadurch bewiesen, dass thatsächlich durch fremde Salze verunreinigtes Kaliumplatinchlorid in der gleichen Weise behandelt wurde. Es ergaben sich hierbei Gewichtsabnahmen, welche 7—15 mal grösser waren, als bei den Versuchen mit reinem Kaliumplatinchlorid.

Atterberg weist diesen Angaben gegenüber darauf hin, dass dem Kaliumplatinchlorid gewöhnlich in Wasser unlösliche Verunreinigungen beigemengt sind, welche bei dem beschriebenen Reinigungsverfahren unberücksichtigt bleiben.

Hervorzuheben ist, dass die von der schwedischen Methode vorgeschriebene Platinmenge (1 *g* Pt auf 0,5 *g* Salz) unnöthig gross ist und dass dieser Ueberschuss unter Umständen von nachtheiligem Einfluss sein kann.

Einen Unterschied zeigen die verschiedenen Methoden in dem Procentgehalt des Alkohols, welcher beim Auswaschen des Kaliumplatinchlorids benutzt wird. Die von der Stassfurter Methode vorgeschriebene Verwendung von 96—100procentigem Alkohol hat nach den Arbeiten von Precht und von Vogel und Haefcke die meiste Berechtigung,

da das Kaliumplatinchlorid in absolutem Alkohol weniger löslich ist als in verdünnterem Alkohol, und da die übrigen Chloroplatinate von absolutem Alkohol leicht aufgenommen werden. Atterberg hält es hingegen für richtiger 80 procentigen Alkohol zu verwenden und bezieht sich auf die Angaben der deutschen Versuchsstationen in Halle, Darmstadt, Dahme, Hildesheim und Marburg [1]), nach welchen sich bei Verwendung von 96 procentigem Alkohol entschieden zu hohe Resultate ergeben.

Sämmtliche Methoden gehen darauf aus, das Kaliumplatinchlorid in möglichst kleinen Krystallen zu erhalten und diese wenn nöthig vor dem Auswaschen noch feiner zu zerreiben.

In Betreff der zu verwendenden Filter heben Eggertz und Nilson die Vorzüge der von ihnen benutzten Asbestfilter hervor und weisen auf die bekannten Nachtheile hin, welche sich bei der Verwendung von getrockneten und gewogenen Papierfiltern geltend machen.

Während Fresenius bei dem Trocknen des Kaliumplatinchlorids erst nach 30 stündigem Erhitzen auf 130° C. Gewichtsconstanz erzielte, fanden Vogel und Haefcke, dass eine Zeit von vier Stunden für diesen Zweck ausreicht und die längere Zeitdauer nur dann erforderlich ist, wenn das Kaliumplatinchlorid bereits während des Abdampfens auskrystallisirt war. Bei den Versuchen von Eggertz und Nilson nahm das sehr fein vertheilte Salz schon nach Verlauf einer Stunde Gewichtsconstanz an und, wenn das Salz nach dem oben beschriebenen Verfahren auf Reinheit geprüft wurde, bereits nach 10—15 Minuten. Nach der Stassfurter Methode ist das Salz bei 120—130° C. bis zu constantem Gewichte zu trocknen, wozu in der Regel 20 Minuten genügen sollen; die schwedische Methode schreibt dagegen nur ein Trocknen bei 130° C. vor, ohne Begrenzung der Zeitdauer.

Atterberg kommt nach seinen Ausführungen über die Fehlerquellen, welche den bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Kalis anhaften, zu dem Schlusse, dass es rathsam ist, dieselben alle zu verwerfen und zu dem Verfahren von A. Villiers und Fr. Borg [2]) überzugehen. Nach diesem wird das ohne weiteres aus der Salzlösung abgeschiedene und vollständig ausgewaschene Kaliumplatinchlorid in heissem Wasser und etwas Salzsäure gelöst, mittelst Magnesium in Bandform reducirt und schliesslich das metallische Platin bestimmt.

---

1) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **45**, 374; **47**, 181; **48**, 3.

2) Diese Zeitschrift **36**, 322 (1897).

Atterberg hat ferner durch einige Versuche festgestellt, dass die gewogene Platinmenge mit dem Factor 0,482 zu multipliciren ist, um die richtige Kalimenge zu erhalten.

Eggertz und Nilson erkennen jedoch diesen Factor nicht als richtig an, da die Versuche Atterberg's, so wie sie ausgeführt sind, kein brauchbares Resultat ergeben konnten. Ein zuverlässigerer Werth für den gesuchten Factor, die Ziffer 0,4835, berechnet sich aus dem von C. Seubert festgestellten Atomgewicht des Platins (Pt = 194,3, K = 39,03, O = 15,88).

J. H. Vogel und Haefcke[1]) schlagen nach einer eingehenden Kritik der gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Kalis das folgende Verfahren vor, welches im wesentlichen der Methode von R. Finkener[2]) nachgebildet ist.

Man erhitzt 10 *g* Kalisalz mit etwa 300 *cc* Wasser zum Kochen, bringt die erkaltete Lösung auf 500 *cc* und dampft 50 *cc* derselben, entsprechend 1 *g* Substanz, in einer Platinschale bis fast zur Trockne ein. Nach dem Erkalten wird zur Abscheidung von Kalk und Magnesia (Eisenoxyd und Thonerde) mit 20 *cc* einer Lösung von neutralem kohlensaurem Ammon versetzt, der entstandene Niederschlag nach 12 stündigem Stehen durch ein kleines Filter abfiltrirt und mit 10 bis 15 *cc* der Fällungsflüssigkeit ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von sehr wenig concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft, dann werden durch Glühen des trockenen Rückstandes die vorhandenen Ammonsalze entfernt. Hierauf wird der Rückstand wieder mit heissem Wasser aufgenommen, die Lösung durch ein kleines Filter in eine geeignete Porzellanschale filtrirt, mit Platinchlorid und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und auf eben kochendem Wasserbade so weit eingedampft, dass die Salzmasse nach dem Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Die Krystallmasse wird nach dem völligen Erkalten mit 20—25 *cc* eines Gemisches von 2 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether übergossen, mit einem kleinen Achatpistill recht fein zerrieben, der verbleibende Niederschlag nach 15 Minuten unter Anwendung eines Gooch'schen Porzellantiegels abfiltrirt und mit dem angegebenen Gemisch von Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen. Der Niederschlag, welcher neben Kalium-

[1]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **47**, 97.
[2]) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 541.

platinchlorid noch Natriumsulfat enthält, wird getrocknet und durch vorsichtiges Glühen im Wasserstoffstrome reducirt. Alsdann wird das reducirte Platin durch Auswaschen mit heissem Wasser von dem beigemengten Natriumsulfat und Chlorkalium befreit, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Verfasser haben die Einrichtung getroffen, dass bei dem Filtriren und dem Reduciren im Wasserstoffstrom gleichzeitig sechs Bestimmungen neben einander ausgeführt werden können.

Diese Methode, welche die meisten Fehlerquellen der früheren Verfahren ausschliesst, ergibt nach den mitgetheilten Beleganalysen eine sehr gute Uebereinstimmung der Resultate. Dieselbe eignet sich namentlich auch zur Bestimmung des Kalis in organischen Substanzen; die Verfasser benutzten hierbei mit Erfolg die schwefelsaure Lösung, welche man bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erhält.

Auch B. Sjollema[1]) erörtert die verschiedenen Fehlerquellen der abgekürzten Methoden zur Bestimmung des Kalis und empfiehlt schliesslich das Verfahren von B. C. Corenwinder und G. Contamine[2]), welches die meisten Fehlerquellen vermeiden lässt.

Nach diesem Verfahren wird ein Theil der zu untersuchenden Lösung, entsprechend 0,5 g Substanz, mit Salzsäure schwach angesäuert und ohne vorherige Abscheidung der Schwefelsäure mit Platinchloridlösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft. Nachdem die Masse vollständig abgekühlt ist, wird der Rückstand mit einer Mischung von 9 Theilen Alkohol von 95 % und 1 Theil Aether übergossen, einige Stunden stehen gelassen, mit derselben Mischung ausgewaschen[3]) und auf ein Filter gebracht. Alsdann wird das Kaliumplatinchlorid in kochendem Wasser gelöst und in einer Porzellanschale mit Natriumformiat reducirt, indem man hierbei zweckmässig die heisse Kaliumplatinchloridlösung allmählich in eine kochende Lösung von Natriumformiat eingiesst.

Bei Verwendung einer genügenden Menge von Natriumformiat wird die Flüssigkeit vollständig entfärbt und das Platin setzt sich nach einigem Erwärmen sehr gut ab. Dasselbe wird auf ein Filter gebracht, das Fällungsgefäss mit schwach angesäuertem kaltem Wasser nachgespült

[1]) Chemiker-Zeitung **21,** 739.

[2]) Bulletin de la société industrielle du Nord 1879. — Compt. rend. **89,** 907.

[3]) Sjollema empfiehlt zu dem Auswaschen statt der Mischung von Alkohol und Aether Alkohol von 90 % zu benutzen.

und schliesslich, nachdem sich alles Platin in dem unteren Theile des Filters angesammelt hat, wird es weiter mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Platin wird getrocknet, geglüht und gewogen.

Sjollema zieht es vor, die Reduction in einem bedeckten Becherglase vorzunehmen, damit keine Verluste durch Spritzen eintreten, und weil bei Anwendung von Porzellanschalen leicht Platin in den öfter vorkommenden kleinen Rissen der Glasur zurückbleibt.

Die Kalibestimmungen nach diesem Verfahren sind bedeutend weniger zeitraubend als nach den bisher üblichen Methoden und liefern nach den Erfahrungen Sjollema's sehr gute Resultate.

F. Jean und Trillat,[1]) welche gleichfalls Natriumformiat zur Reduction des Kaliumplatinchlorids benutzten, haben die Beobachtung gemacht, dass die Reduction zuweilen nur langsam vor sich geht und häufig etwas Platin an den Gefässwandungen haften bleibt. Zur Vermeidung dieser Uebelstände schlagen die Verfasser vor, die zu reducirende Kaliumplatinchloridlösung mit Natronlauge schwach alkalisch zu machen und mit einigen Tropfen einer Lösung von Formaldehyd zu versetzen. Die Reduction vollzieht sich hierbei fast sofort, und das in Form schwarzer Flocken sich abscheidende Platin bleibt nicht an den Wandungen des Gefässes haften, wenn man die Flüssigkeit bei dem Erwärmen mit einem Glasstabe umrührt.

H. N. Warren[2]) schlägt die folgende Methode zur Bestimmung des Kalis vor:

Die Lösung der Alkalichloride wird mit einem Ueberschusse von Platinchlorid erhitzt, in einer Platinschale bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft und ungefähr das doppelte Volumen einer Mischung gleicher Theile von Amylalkohol und Aether hinzugefügt. Der sich in dichter Form abscheidende Niederschlag wird mit derselben Mischung ausgewaschen und alsdann in einem kleinen Becherglase unter Zufügen von etwa 5 *cc* Ameisensäure mit Wasser zum Sieden erhitzt. Sobald die Lösung eine bräunliche Färbung annimmt, gibt man Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu und erhitzt nochmals zum Sieden. Das sich nun in Form von schwarzen Flocken abscheidende Platin wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Während somit die neueren Arbeiten mehrfach darauf gerichtet sind, in dem abgeschiedenen Kaliumplatinchlorid den Gehalt an metalli-

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris, [3 sér.], **7**, 228.

[2]) Chem. News **75**, 256.

schem Platin zu bestimmen und aus diesem das vorhandene Kali zu berechnen, ist von anderer Seite ein Vorschlag von F. Mohr[1]) wieder aufgenommen worden, nach welchem das Kali aus dem Chlorgehalt des Kaliumplatinchlorids ermittelt wird.

Mohr reducirt das getrocknete Kaliumplatinchlorid durch Erhitzen mit oxalsaurem Natron, extrahirt den Rückstand mit Wasser und bestimmt das Chlor auf titrimetrischem Wege.

L. L. de Koninck[2]) versuchte das Kaliumplatinchlorid durch Magnesium zu reduciren und schlug später[3]) die Verwendung von Formiaten vor.

Ch. Fabre[4]) hat den Vorschlag von de Koninck wieder aufgenommen und empfiehlt die Reduction des Kaliumplatinchlorids in der Weise vorzunehmen, dass man in die auf 60° C. erhitzte wässrige Lösung des Salzes Magnesiumpulver, welches zuvor mit Alkohol und mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde, in kleinen Portionen nach und nach einträgt. Zu hohe Temperatur und zu concentrirte Lösungen sind zu vermeiden, ebenso ein grosser Ueberschuss an Magnesium, da hierdurch die Bildung von Magnesiumoxychlorid begünstigt wird, welches in dem Niederschlage zurückbleibt. Um den letzteren Fehler sicher auszuschliessen, gibt man nach beendeter Reduction einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und entfernt den Ueberschuss der letzteren mit gefälltem Calciumcarbonat, bevor man zur Titration des Chlors schreitet.

Nach J. Diamant[5]) hat es sich als vortheilhafter erwiesen, die Reduction des Kaliumplatinchlorids mit Zinkstaub vorzunehmen. Die Reaction verläuft hierbei im Gegensatz zur Wirkungsweise des Magnesiums bereits in der Kälte glatt und fast momentan, ohne dass eine Bildung von Oxychlorid zu befürchten ist. Bei Anwendung der Methode verwendet man zweckmässig eine solche Substanzmenge, dass das Gewicht des erhaltenen Kaliumplatinchlorids etwa 0,5 *g* beträgt. Das auf dem Filter gesammelte und ausgewaschene Kaliumplatinchlorid wird mit heissem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung in einem Messkolben auf 500 *cc* gebracht und mit etwa 1 *g* Zinkstaub versetzt. Nach mehrmaligem Umschütteln gibt die nun farblos gewordene Lösung zu erkennen,

[1]) Diese Zeitschrift **12**, 137 (1873).
[2]) Diese Zeitschrift **21**, 406 (1882).
[3]) Diese Zeitschrift **35**, 72 (1896).
[4]) Comptes rendus **122**, 1331.
[5]) Chemiker-Zeitung **22**, 99.

dass die Reduction beendet ist. Man filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet 250 *cc* des Filtrats zur volumetrischen Chlorbestimmung, die man entweder nach der Volhard'schen Methode oder unter Zusatz von Kaliumchromat als Indicator mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung ausführt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist dann mit 0,00496 zu multipliciren, um die dem gesammten Kaliumplatinchlorid entsprechende Menge Chlorkalium zu erhalten.

Es ist nicht rathsam concentrirtere Lösungen von Kaliumplatinchlorid zur Reduction zu verwenden, da sonst Zinkhydroxyd entsteht, von welchem die Flüssigkeit nur durch wiederholtes Filtriren befreit werden kann. Unter Einhalten obiger Bedingungen stimmen die sich ergebenden Resultate mit den durch directe Wägung des Kaliumplatinchlorids erhaltenen Zahlen völlig überein.

A. Atterberg [1]) empfiehlt am Schlusse eines zusammenfassenden Artikels über die verschiedenen Kalibestimmungsmethoden als beste Reductions- und Fällungsmittel für Platin Magnesium, Quecksilber und Thioessigsäure.

Magnesium ist vorzuziehen, wenn das Platin gewogen werden soll. Die Reduction geht schon in der Kälte allmählich, schnell aber in der Wärme vor sich und wird durch Schütteln beschleunigt. Die Lösung kann neutral sein, besser ist es jedoch, dieselbe mit einigen Tropfen Salzsäure anzusäuern. Die Flüssigkeit muss vor dem Filtriren wasserhell werden. Eine Spur Platin bleibt bisweilen eine Zeit lang gelöst, was durch eine schwach graue Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Das reducirte Platin ist wegen des Magnesiagehaltes mit Salzsäure zu erwärmen und gründlich zu waschen. Man verwendet das Magnesium zweckmässig in Bandform.

Die Reduction mit metallischem Quecksilber [2]) erfolgt nur in der Wärme, und das Platin liefert kein Amalgam, sondern fällt als schweres, compactes Pulver. Bei wenig Quecksilber und grossem Volumen der Flüssigkeit verläuft die Reduction schlecht und lässt sich nur schwer zu Ende führen; hat man aber die Platinlösung in einer tiefen Porzellanschale [3]) auf ein kleines Volumen concentrirt und erhitzt auf siedendem Wasserbade unter Zusatz von nicht zu wenig Quecksilber, so lässt sich

[1]) Chemiker-Zeitung **22**, 522 und 538.

[2]) Sonstadt [diese Zeitschrift **36**, 501 (1897)] hat zuerst das Quecksilber zur Reduction von Kaliumplatinchlorid empfohlen.

[3]) Die Reduction darf nicht in einer Platinschale vorgenommen werden.

die Reduction bei fortgesetztem Rühren rasch beenden. Diese Reductionsmethode ist sehr zu empfehlen, wenn man, nach Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid, in dem alkoholischen Filtrate das Natron bestimmen will.

Thioessigsäure ist ein gutes Fällungsmittel für Platinlösungen, fällt aber nur heisse Lösungen. Die Fällung ist ausserordentlich voluminös, so dass die Verwendung von Thioessigsäure nur dann zu empfehlen ist, wenn nur Spuren von Platin abzuscheiden sind.

Unter den verschiedenen, oben erwähnten Titrirmethoden, bei welchen nach der Reduction des Kaliumplatinchlorids das Chlor durch Titration mit Silberlösung bestimmt wird, gibt Atterberg der von de Koninck[1]) vorgeschlagenen Reduction mit Calciumformiat den Vorzug.

Die Abscheidung des Kalis aus Eisen und Thonerde enthaltenden Lösungen gelingt nach Atterberg, wenn man die von gelöster Kieselsäure befreiten Lösungen mit Citronensäure in hinreichender Menge versetzt und mit Platinchlorid zur Trockne verdampft. Bei Zusatz von nicht zu wenig Alkohol erhält man eine leicht zu filtrirende Lösung, da die sauren Eisen- und Aluminiumcitrate in Alkohol leicht löslich sind. In dem rückständigen, oft noch unreinen Kaliumplatinchlorid lässt sich der Kaligehalt bequem nach der Methode von Villiers und Borg[2]) bestimmen.

L. L. de Koninck[3]) hat bereits vor längerer Zeit eine Lösung von salpetrigsaurem Natron, welche etwas Kobaltchlorür und Essigsäure enthält, als empfindliches Reagens zur Entdeckung des Kalis vorgeschlagen.

Die Frage, ob sich diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung des Kaliums benutzen lässt, ist nun von K. Gilbert[4]) eingehend studirt worden. Die Zusammensetzung des Salzes, welches bei der Fällung einer Kaliumsalz enthaltenden Lösung mit überschüssigem essigsaurem Kobaltoxydul und Natriumnitrit entsteht, entspricht nach Gilbert der Formel $Co(NO_2)_3 + 3(KNa)NO_2 + n H_2O$.

Der Niederschlag unterscheidet sich demnach von Fischer's Salz, welches bei der bekannten Reaction mit Kaliumnitrit auf Kobalt

1) Diese Zeitschrift **35**, 72 (1896).
2) Diese Zeitschrift **36**, 322 (1897).
3) Diese Zeitschrift **20**, 390 (1881).
4) Die Bestimmung des Kaliums nach quantitativer Abscheidung desselben als Kaliumnatriumkobaltinitrit. Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1898; vom Verfasser eingesandt.

erhalten wird, durch den Natriumgehalt. Da jedoch nach den Versuchen von Gilbert der Gehalt an Kalium und Natrium ein sehr wechselnder ist und auch der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser beträchtlich schwankt, ist eine directe Wägung des Niederschlags zur quantitativen Bestimmung des gefällten Kaliums nicht möglich.

Der Verfasser hat dagegen bewiesen, dass bei einem genügenden Ueberschuss des Kobaltreagens' das Kalium vollständig quantitativ aus Lösungen abgeschieden wird, deren Gehalt an Kalium zwischen 0,2 % und 2 % schwankt; auf je 0,1 *g* Kalium sind hierbei 60 *cc* von dem unten beschriebenen Kobaltreagens zu verwenden. Das genannte Reagens ermöglicht auch eine quantitative Fällung des Kaliums aus den Lösungen complicirter Salzgemische, bei welchen eine directe Bestimmung mit Platinchlorid oder Ueberchlorsäure nicht ausführbar ist. So gelingt diese Abscheidung des Kaliums gut bei Anwesenheit der häufiger vorkommenden Metalle der Gruppe der alkalischen Erden, sowie derjenigen der Schwefelammonium-Gruppe, welche als Chloride, Nitrate, Sulfate oder Acetate gelöst sein können.

Ammoniak muss zuvor durch Destillation mit Kalkhydrat entfernt werden, wodurch zugleich die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure erfolgt. Die durch Filtriren erhaltene Lösung ist nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Abscheidung des Kaliums geeignet.

Borsäure und Kieselsäure sind durch Abrauchen mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure zu entfernen. Die zu prüfenden Lösungen dürfen keine wesentlichen Mengen freier Mineralsäuren enthalten, dagegen ist die Gegenwart von Essigsäure sogar vortheilhaft. Man genügt diesen Anforderungen leicht, indem man die Säuren verdampft, oder, wo dies nicht angängig ist, durch Zusatz von essigsaurem Natron.

Der Niederschlag ist in dem Kobaltreagens, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist, sowie in 80 procentigem Alkohol so gut wie unlöslich. Die fremden Salze werden daher durch Auswaschen mit dem Reagens entfernt und das letztere wird durch 80 procentigen Alkohol verdrängt.

Um den ausgewaschenen Kobaltniederschlag in eine wägbare Form überzuführen, wird derselbe entweder durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht oder durch Erhitzen auf 300 ° C. zersetzt, der Rückstand mit Wasser extrahirt und die in der einen oder anderen Weise erhaltene Lösung mit Platinchlorid oder Perchlorsäure verdampft, so

dass das Kalium schliesslich als Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat zur Wägung kommt.

Das von Gilbert bei seinen Versuchen benutzte Reagens wurde bereitet durch Auflösen von 10 *g* krystallisirtem essigsaurem Kobaltoxydul und 90 *g* reinem, kaliumfreiem Natriumnitrit in Wasser, unter Zufügen von 25 *cc* Essigsäure von 1,04 specifischem Gewicht und Verdünnen zu einem Liter.

Das Reagens ist zwar, in wohlverschlossenen Gefässen an einem kühlen Ort aufbewahrt, einige Monate haltbar, doch ist es zweckmässiger, dasselbe zum Gebrauche frisch zu bereiten aus zwei vorräthig gehaltenen Lösungen, von denen die eine 20 *g* essigsaures Kobaltoxydul und 50 *cc* Essigsäure, die andere 180 *g* salpetrigsaures Natron im Liter enthält. Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina dieser Lösungen.

Ist der Kaliumgehalt einer Lösung unbekannt, so versetzt man dieselbe mit einem starken Ueberschusse des Kobaltreagens'. Soll die Fällung vollständig sein, so muss die Flüssigkeit über dem Niederschlag tief bierbraun erscheinen, denn der Niederschlag ist nur in einem beträchtlichen Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Zur Ausfällung von 1 *g* Chlorkalium sind nach dem Verfasser 300 *cc* des beschriebenen Reagens' ausreichend.

Bei Ausführung eines Versuches wurden 1,0012 *g* Chlorkalium in 25 *cc* Wasser gelöst und mit 300 *cc* Kobaltreagens gefällt. Die Fällung blieb über Nacht bei 40 ° C. stehen. Alsdann wurden einige Tropfen Essigsäure zugefügt, das Kobaltgelb abfiltrirt, 3 mal mit dem Reagens ausgewaschen und letzteres durch 80 procentigen Alkohol verdrängt. Das bei 110 ° C. getrocknete Kobaltgelb wurde vom Filter sorgfältig in eine Porzellanschale übergeführt und mit Salzsäure bei Wasserbadhitze zersetzt.

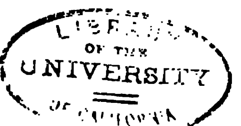
Das Filter wurde in einem Platintiegel eingeäschert und mit Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung des nach dem Abdampfen mit Salzsäure gebliebenen Rückstandes und die durch Auslaugen der Filterasche erhaltene Lösung wurden mit 20 *cc* 18 procentiger Ueberchlorsäure eingedampft. Das Kaliumperchlorat wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis im Filtrate durch Schwefelnatrium kein Kobalt mehr nachzuweisen war. Das perchlorsaure Kobalt, welches sich bildet, ist, wie die meisten Perchlorate, in absolutem Alkohol leicht löslich. Es wurden hierbei erhalten: 1,8524 *g* Kaliumperchlorat, entsprechend

52,24 % Kalium, gegenüber dem berechneten Gehalte von 52,46 % Kalium.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1,0019 *g* Chlorkalium mit 300 *cc* Reagens gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einem Porzellanschälchen bei 300 ° C. zersetzt, mit Wasser extrahirt und von dem ausgeschiedenen Kobaltoxyd abfiltrirt. Ebenso wurde die Asche des in einem Platintiegel eingeäscherten Filters mit Wasser ausgelaugt. Die vereinigten Lösungen wurden dann mit Ueberchlorsäure abgedampft. Es wurden gewogen 1,8575 *g* Kaliumperchlorat und berechnen sich demnach 52,35 % Kalium.

Aehnlich günstige Resultate ergaben sich bei der Analyse von Kaliumnitrat, Kaliumsulfat und in Gegenwart von Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zink, Mangan und Nickel.

Zur Prüfung der im Vorstehenden beschriebenen Kaliumbestimmungsmethode in ihrer Anwendbarkeit auf Kaliumsalze von einer dem Kainit ähnlichen Zusammensetzung, benutzte der Verfasser verschiedene Salzgemenge, welche neben einer bekannten Menge von Kaliumsulfat Magnesiumsulfat, Chlormagnesium und Chlornatrium enthielten. Von diesen Salzgemengen wurden etwa 30 *g* zu je 1 *l* gelöst und von den Lösungen 25 *cc* zur weiteren Analyse verwandt. Dieselben wurden in einem Becherglase mit dem fünffachen Volumen Kobaltreagens vermischt und gut bedeckt 6 Stunden auf einer Temperatur von 40 ° C. erhalten. Die Fällungen wurden mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und blieben über Nacht in der Kälte stehen. Dann wurde abfiltrirt, 6 mal durch Decantation mit je 10 *cc* Kobaltreagens ausgewaschen, die kobalthaltige Lösung durch 80procentigen Alkohol verdrängt und das Auswaschen mit Alkohol fortgesetzt, bis letzterer durch Schwefelnatrium nicht mehr gebräunt wurde. Der bei 110 ° C. getrocknete Niederschlag wurde vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellanschälchen eine Stunde lang auf 300 ° C. erhitzt, während das Filter im Platintiegel bei niedriger Temperatur eingeäschert wurde. Nach vollendeter Zersetzung wurde der Rückstand mit heissem Wasser behandelt und so das Alkalinitrit vom unlöslich zurückbleibenden Kobaltoxyd getrennt. Diese wässrige Lösung nebst der kleinen Menge der beim Extrahiren der Filterasche erhaltenen Lösung wurde filtrirt, 2 mal mit je 5 *cc* Salzsäure abgeraucht, der Abdampfungsrückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit 5 *cc* Platinchloridlösung (0,5 *g* Pt enthaltend) auf dem Wasserbade bis



zur Syrupdicke eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 *cc* 80procentigem Alkohol angerührt und das Kaliumplatinchlorid auf einem bei 110 ° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Das Auswaschen mit 80procentigem Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis derselbe farblos ablief, und dann noch 6 mal mit absolutem Alkohol nachgewaschen.

Das Kaliumplatinchlorid wurde bei 110 ° C. getrocknet und gewogen.

Das Mittel der gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen ergab, auf die ganze Substanz berechnet, Kalium in Grammen:

	Probe 1.	Probe 2.	Probe 3.
Gefunden:	2,744	3,388	4,406
Berechnet:	2,700	3,368	4,376.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zuckerbestimmung in Milch, Chocolade und Honig. H. W. Wiley[1]) zeigte bereits vor längerer Zeit, dass die Eiweisskörper der Milch vollständig mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt werden können. Eine so behandelte Milchprobe kann, da auf diese Weise der störende Einfluss der Eiweisskörper eliminirt ist, nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen direct zur polarimetrischen Milchzuckerbestimmung verwendet werden; nur ist noch eine Correctur für das Volumen des erzeugten Niederschlages anzubringen, für welche Wiley früher eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter ein für allemal annahm.

Statt dessen schlagen H. W. Wiley und E. E. Ewell[2]) vor, sich eines Verfahrens zu bedienen, das vor Jahren von C. Scheibler unter dem Namen einer »Methode der doppelten Verdünnung« beschrieben wurde. Es beruht darauf, dasselbe Gewicht Milch zweimal

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 479.

[2]) Journal of the American chemical society **18**, 428.

zu fällen, jedoch einmal zu 100 *cc*, das andere Mal zu 200 *cc* aufzufüllen. Die Polarisationen der beiden Flüssigkeiten werden nicht im Verhältniss 2 : 1 stehen, sondern im Verhältniss (200—x) : (100—x), worin x das Volumen des Niederschlages bezeichnet, welches nunmehr berechnet werden kann. Die Verfasser benutzen das doppelte Normalgewicht Milch (für Milchzucker und Apparate mit Ventzke-Scala also 2 × 32,91 *g*), setzen je 10 *cc* ihres Fällungsmittels zu und füllen die angegebene Menge in einem Fall auf 100 *cc*, im zweiten Fall auf 200 *cc* auf. Die filtrirten Flüssigkeiten werden im 400 *mm*-Rohr polarisirt. Die Drehung betrage im ersten Fall a Grad Ventzke, im zweiten Fall b Grad; dann ist $\frac{a\,b}{4\,(a-b)}$ der wahre Procentgehalt der Milch an Milchzucker. Das Fällungsmittel wird dargestellt durch Auflösen von Quecksilber in der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,42 und Verdünnen der Lösung mit dem fünffachen Volumen Wasser. Das Verfahren gab gute Uebereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Methode.

R. Woy[1]) benutzt das gleiche Princip der doppelten Verdünnung zur Rohrzuckerbestimmung in Chocolade. Das halbe Normalgewicht geraspelter Chocolade, 13,024 *g*, wird in je einem 100 *cc*-Kölbchen und einem 200 *cc*-Kölbchen mit Alkohol befeuchtet und mit heissem Wasser übergossen. Nachdem Lösung erfolgt ist, klärt man durch Zusatz von 4 *cc* Bleiessig, füllt zur Marke auf, filtrirt und polarisirt im 200 *mm* Rohre. Die Formel lautet in diesem Falle $\frac{2\,ab}{a-b}$.

Ein anderes Verfahren zur Vermeidung des Volumenfehlers gab L. L. de Koninck[2]) an; ich begnüge mich mit diesem Hinweis auf dasselbe.

Zur polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers in der Milch erhitzen E. v. Raumer und E. Spaeth[3]) 50 *cc* Milch zum Kochen, fügen nach dem Abkühlen 10 *cc* Bleiessig hinzu, füllen auf 100 *cc* auf, filtriren und polarisiren. Das Volumen des Niederschlags berücksichtigen die Verfasser nicht. Unterlässt man das Aufkochen, so erhält man zu

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 224.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 713.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 70

niedrige Resultate wegen der Multirotation des Milchzuckers[1]; kocht man mit dem Bleiessig zusammen auf, so werden erhebliche Milchzuckermengen zerstört. Bei vielen Milchproben lieferte das Verfahren Ergebnisse, die mit der Gewichtsanalyse sehr gut übereinstimmten, bei vielen anderen ergab es jedoch wesentlich (bis zu 0,6 %) höhere Werthe als diese. Die Verfasser schliessen hieraus, dass in der Milch zuweilen noch andere stark rechts drehende Kohlenhydrate neben Milchzucker vorkommen und halten deshalb die polarimetrische Bestimmung im allgemeinen für unzulässig. Derartige Kohlenhydrate wurden bereits von anderen Autoren beobachtet, insbesondere von H. Ritthausen[2]) und von Krüger[3]).

Die Berechnung der Proteïnstoffe in den Pflanzensamen aus dem Stickstoffgehalt. H. Ritthausen[4]) discutirt die sämmtlichen vorliegenden Analysen der aus Pflanzensamen isolirten Eiweisskörper. Er kommt zu dem Resultat, dass die Proteïnkörper der Pflanzensamen meist weit mehr als 16 % Stickstoff enthalten, die der Getreidearten und der bei uns gebauten Hülsenfrüchte im Durchschnitt etwa 17,6 %, die der Oelsamen im Mittel etwa 18,2 %. Hieraus ergeben sich als Factoren zur Berechnung des Proteïns für Getreide- und Hülsenfruchtsamen 5,7, für Oelsamen und Lupinen 5,5. Eine Ausnahme von der Regel machen nur Gerste, Mais, Buchweizen, Sojabohnen und weisse Bohnen (Phaseolus), für welche als mittlerer Gehalt der darin vorkommenden Proteïnstoffe 16,66 % oder der Factor 6,0 anzunehmen ist. Unter den Oelsamen nehmen Raps, Rübsen (Brassica) und Candlenuts eine Ausnahmestellung ein. Für sie gilt gleichfalls der Factor 6,0.

Der Verfasser erinnert bei dieser Gelegenheit an die Nothwendigkeit, bei der Futtermittelanalyse sich nicht mit der Gesammt-Stickstoff-

---

[1]) Die gleiche Fehlerquelle (Birotation der Dextrose) zeigt sich nach R. Frühling (Zeitschrift für öffentliche Chemie 4, 410) bei der Polarisation frischer, kalt bereiteter Honiglösungen. Will man richtige Resultate erhalten, so muss man die Polarisationsflüssigkeit entweder 6 Stunden stehen lassen oder man muss die kalt hergestellte wässrige Lösung mit einem oder zwei Tropfen Ammoniak versetzen und hierauf — unter Vermeidung von Bleiessig — mit Thonerdebrei zur Marke auffüllen, mischen, filtriren und polarisiren. Ammoniak hebt die Birotation der Dextrose sofort auf.

[2]) Journal f. praktische Chemie N. F. **15**, 348.

[3]) Molkerei-Zeitung 1892, S. 16.

[4]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen, **47**, 391.

bestimmung zu begnügen, vielmehr Proteïn-Stickstoff und Nichtproteïn-Stickstoff von einander zu trennen [1]).

Zur Schwefelbestimmung in Erzen empfiehlt J. H. Stansbie [2]) die letzteren durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure aufzuschliessen, dann den ausgeschiedenen Schwefel durch Zugabe von Brom zu oxydiren, die Flüssigkeit zur Trockne zu dampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufzunehmen, zu filtriren und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen. Mitgetheilte Beleganalysen stimmen gut, namentlich zeigt der Verfasser durch einen besonderen Versuch, dass freier Schwefel nach diesem Verfahren vollständig oxydirt wird.

L. L. de Koninck [3]) bemerkt hierzu, dass er die betreffende Methode bereits vor 25 Jahren [4]) gelegentlich der Analyse von Buntkupfererz beschrieben habe.

Phosphorsäurebestimmung in Präcipitaten. Präcipitat enthält angeblich alle Phosphorsäure in Form von Dicalciumphosphat. Th. Pfeiffer [5]) fand dagegen, dass in scharf getrockneten Präparaten ein Theil der Phosphorsäure auch in Form von Pyro- und von Metaphosphaten zugegen ist. Löst man derartige Präcipitate lediglich in concentrirter Salzsäure auf, so lässt sich aus dieser Lösung nicht alle Phosphorsäure mit Magnesiamixtur (nach der Citratmethode) ausfällen. Es bedarf vielmehr eines Aufkochens der salzsauren Lösung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, um auch die letzten Reste der Phosphorsäure in den fällbaren Zustand überzuführen. Am besten benutzt man daher von vornherein Königswasser oder concentrirte Schwefelsäure oder eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure zur Aufschliessung solcher Präcipitate. Je grösser der Gehalt an der auf diesem Wege nachgewiesenen Pyro- und Metaphosphorsäure war, eine um so geringere Menge der vorhandenen Gesammtphosphorsäure erwies sich als citratlöslich.

Der Sandgehalt der Handelsfuttermittel. B. Schulze [6]) bestimmte den Sandgehalt zahlreicher Proben von Futtermitteln, um Grund-

1) Vergl. hierzu das Verfahren von A. Stutzer, diese Zeitschrift **21**, 600. Eine vereinfachte Form desselben beschrieb Stutzer in Böckmann's chemisch-technischen Untersuchungsmethoden. 3. Aufl. **2**, 570 (1893).

2) Chem. News **74**, 189.

3) Chem. News **74**, 224.

4) Bulletin de l'Académie Royale de Belgique [2 Sér.] **32**, No. 11 (1871).

5) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **47**, 357.

6) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **47**, 361.

lagen zu gewinnen für die Beantwortung der Frage, welcher Gehalt als normal anzusehen sei. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Zahl der untersuchten Proben	Von 100 untersuchten Proben enthielten					Grösster beobachteter Sandgehalt %	Normal vorkommende Maximalmenge Sand %
		unter 0,5 % Sand	0,5—1,0 % Sand	1,0—1,5 % Sand	1,5—2,0 % Sand	Ueber 2 % Sand		
Erdnusskuchen (Marseiller) . .	39	31	5	18	18	28	3,34	1,5
Baumwollsaatmehl (amerikanisch) .	12	100	—	—	—	—	0,05	0,1
Sesamkuchen . .	4	25	25	25	—	25	3,18	1,5
Sonnenblumenkuchen	212	30	55	11	2	2	3,45	1,0
Hanfkuchen . . .	98	17	29	23	19	12	2,82	1,5
Rapskuchen . . .	112	20	30	25	11	14	8,12	0,8—1.0
Leinkuchen . . .	212	16	38	22	11	13	17,92	1,0
Extrahirter Lein .	3	—	66	34	—	—	1,10	—
Leindotterkuchen .	12	17	8	17	17	41	4,90	1,5
Palmkernkuchen .	27	48	33	15	—	4	2,33	1,0
Cocoskuchen . .	5	—	100	—	—	—	0,60	0,8
Getrocknete Biertreber	7	57	—	29	14	—	1,73	1,0
Getrocknete Maisschlempe . . .	5	—	80	—	—	20	2,08	0,8
Malzkeime . . .	11	45	45	10	—	—	1,46	1,0
Melassefutter . .	14	36	36	7	—	21	2,88	1,0
Reisfuttermehl . .	24	17	17	17	20	29	5,27	1,5
Roggenkleie . . .	207	50	29	11	4	6	13,89	0,5
Grobe Weizenkleie	48	100	—	—	—	—	0,20	0,2
Hirseschrot . . .	29	17	31	14	7	31	6,88	1,5

Die Bestimmung des Sandes geschah durch auf einander folgende Behandlung der Asche mit Salzsäure und Alkali.

Weiteres Material über den Sandgehalt der Futtermittel veröffentlichte A. Emmerling[1]) auf Grund der Ergebnisse einer Rundfrage bei den deutschen Versuchsstationen. Der Verfasser will allgemeine Grenzwerthe für den Sandgehalt nicht anerkennen und sucht denselben

[1]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **49**, 31.

vielmehr in eine Beziehung zur Qualität zu setzen. Er unterscheidet die Qualitäten »gut« (oder »genügend«), »mittelmässig« und »schlecht«. Als Grenze für die Qualität »gut« schlägt er vor: 1 % bei Erdnusskuchen und -Mehl, Cocoskuchen und -Mehl, Palmkernkuchen und -Mehl, Leinkuchen; 0,5 % bei Roggenkleien. Als Grenze für die Qualität, »mittelmässig« 3 % bei Erdnusskuchen, Cocoskuchen und -Mehlen, 2 % bei Palmkuchen und -Mehlen. Als »schlecht« in Beziehung auf Sandgehalt werden diejenigen Futtermittel bezeichnet, deren Sandgehalt die Grenze für »mittelmässig« überschreitet. Diese Vorschläge wurden von dem Verbande landwirthschaftlicher Versuchsstationen noch nicht angenommen; derselbe beschloss vielmehr weiteres Material zu sammeln.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber den Nachweis von Aloë in Gemischen berichtet Alois Kremel[1]) in einer interessanten Abhandlung.

Der Verfasser bespricht zunächst ausführlich die gebräuchlichen Reactionen zum Nachweise von Aloë, auf die ich hier jedoch nur hinweisen kann. Der Verfasser gibt an, dass die meisten der besprochenen Aloë-Reactionen sich verwerthen lassen, wenn es gelingt, die übrigen, diese Reactionen gleichfalls zeigenden oder diese Reactionen störenden Körper zu entfernen. Um dieses zu erreichen verfährt Kremel in folgender Weise:

Alkoholische Tincturen, die auf einen Gehalt an Aloë zu prüfen sind, werden zunächst auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz eingedampft. Dieser Rückstand wird in Wasser unter Erwärmen gelöst, und zwar in einem solchen Verhältnisse, dass voraussichtlich eine Lösung entsteht, welche ungefähr 1 % Aloë enthält. Liegen Pulver oder Pillen zur Untersuchung vor, so sind dieselben zuerst mit Alkohol auszuziehen. Die weingeistige Lösung wird in derselben Weise, wie oben angegeben, behandelt. Liegen wässerige Auszüge vor, die auf Aloë zu prüfen sind, so werden dieselben auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, filtrirt, das alkoholische Filtrat

1) Erstes Decennium der Helfenberger Annalen S. 6.

abermals eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Dieses Verfahren bezweckt bei weingeistigen Auszügen die Entfernung von Harzen etc., bei wässerigen Auszügen die Entfernung von Eiweiss-Körpern und des in wässerigen Auszügen der Rinde von Rhamnus Pursh. enthaltenen, mit Borax eine gleiche Fluorescenz wie Aloë zeigenden Körpers.

Die so erhaltene wässerige Lösung wird nun mit basisch essigsaurem Blei im Ueberschuss gefällt, filtrirt und nachdem aus dem Filtrate mittelst einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Natron das überschüssige Blei ausgefällt ist, abermals filtrirt. Durch Fällen mit Bleiessig werden alle jene Körper, welche gleichfalls die verschiedenen Aloëreactionen zeigen, gefällt, wie der Verfasser durch Versuche festgestellt hat, während die Aloë, resp. das Aloïn, durch diese Behandlung nicht gefällt wird, sondern sich in der schliesslich erhaltenen Lösung befindet. Mit der so erhaltenen Lösung werden nun die Specialreactionen auf Aloë ausgeführt.

Als eine sehr charakteristische Reaction für Aloë empfiehlt Kremel diejenige, welche auf der Umwandlung des Aloïns in Chrysaminsäure mittelst concentrirter Salpetersäure beruht.

Man dampft die oben erhaltene Lösung zur Trockne, digerirt den Verdampfungsrückstand mehrere Stunden mit der sechsfachen Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,45), fügt 3 Theile Wasser zu und erhitzt hierauf längere Zeit im Wasserbade; nach weiterem Zusatz von Wasser und Erkaltenlassen scheidet sich die Chrysaminsäure in dunkelgelben bis orangefarbenen Flocken oder Krystallen aus. Hat man hinreichend viel Chrysaminsäure erhalten, so digerirt man dieselbe zweckmässig nochmals mit concentrirter Salpetersäure, um die Säure möglichst rein zu erhalten, und fällt dann abermals mit Wasser.

Die Chrysaminsäure zeigt mehrere charakteristische Eigenschaften, von denen die carminrothe Färbung ihrer Alkalisalze, die violette Färbung der Ammoniakverbindung, sowie die Unlöslichkeit des Barytsalzes in Wasser hervorragend sind. Neben der Chrysaminsäure entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure auch Pikrinsäure, die man durch Färben von Schafwolle leicht nachweisen kann. Ausser Natal-Aloë geben alle Aloësorten die Chrysaminsäurereaction.

Wie Kremel durch Control-Versuche mit selbst bereiteten Mischungen nachgewiesen hat, ist es nach dem oben besprochenen Ver-

fahren möglich die Aloë leicht und sicher zu isoliren und zu identificiren.

Ueber Columbin und Colombosäure berichtet A. Hilger[1]). Der Verfasser hat behufs eines eingehenden Studiums des Columbins und der Colombosäure, die mit dem Berberin die Hauptbestandtheile der Colombowurzel bilden, unter Mitwirkung von Ferd. Schemmann Versuche ausgeführt, welche auch zugleich den Zweck hatten eine leicht durchführbare Methode der Darstellung dieser Körper zu finden.

Zur Darstellung und Trennung des Columbins, Berberins und der Colombosäure aus der Colombowurzel wird die zerkleinerte Droge mit siedendem Aether wiederholt ausgezogen. Die fast farblose ätherische Lösung scheidet während des Erkaltens ein nur schwach gefärbtes, mit etwas Fett und Cholesterin verunreinigtes Columbin aus, welches nach Waschen mit kaltem Alkohol aus siedendem Weingeist umkrystallisirt und rein erhalten wird. Das in der Wurzel enthaltene Columbin wird vollkommen durch siedenden Aether aufgenommen.

Der nach der Behandlung mit siedendem Aether bleibende Rückstand wird mit kochendem Alkohol von 90 Volum-Procent erschöpft; die alkoholischen Lösungen werden durch Destillation vom Alkohol befreit und die so erhaltenen Rückstände mit verdünnter Kalkmilch ausgekocht.

Die filtrirten Lösungen, welche eine braunrothe Farbe angenommen haben, werden mit Salzsäure zerlegt, wodurch ein noch Berberin und etwas Columbin einschliessender Niederschlag von Colombosäure entsteht. Diese Fällung wird so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Berberinreaction[2]) mehr gibt, zur vollständigen Entfernung des Columbins mit siedendem Aether behandelt, darauf in verdünnter Kalilauge gelöst und abermals durch Salzsäure abgeschieden. Die so ausgefällte reine Colombosäure, welche krystallinisch nicht erhalten werden konnte, wird alsdann mit Wasser völlig ausgewaschen.

Nach A. Hilger kann das besprochene Verfahren zur Werthbestimmung der Colombowurzel und der Extracte derselben benutzt werden.

Das Columbin bildet weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 182°, die in kaltem und heissem Wasser, sowie auch in kaltem Alkohol

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **50**, 8.

[2]) Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure und tropfenweise Chlorwasser; Bildung einer rothen Zone.

und Aether unlöslich sind. Sie lösen sich in siedendem Aether, aus welchem das Columbin beim Erkalten fast vollkommen ausfällt. Siedendes Chloroform und siedender Weingeist lösen das Columbin am leichtesten.

Die Colombosäure bildet im reinen Zustande ein gelbes, beim Aufbewahren sich bräunendes, amorphes Pulver, von dem der Colombowurzel eigenen Geruche; in Wasser und Aether ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol.

Verdünnte Alkalien lösen die Säure mit tief braunrother Farbe, Säuren scheiden sie aus dieser Lösung wieder ab. Die Colombosäure reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Auf die ausführlichen Versuche, welche der Verfasser zur Charakterisirung des Columbins und der Colombosäure unternommen hat, kann ich hier nur hinweisen und muss mich darauf beschränken, die allgemeinen Resultate, welche die Untersuchungen ergaben, mitzutheilen:

1. Columbin besitzt die Molecularformel $C_{21} H_{24} O_7$ und darf als das innere Anhydrid der Colombosäure betrachtet werden.

2. Columbin liefert bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien eine Säure, welche mit der in der Colombowurzel enthaltenen Colombosäure vollkommen identisch ist. Beide Säuren reduciren ammoniakalische Silberlösung.

3. Die Colombosäure darf als eine einbasische Säure von der Formel $C_{20} H_{21} O_4 - CO.OH$ aufgefasst werden. Die Colombosäuren, die in der Wurzel fertig gebildet enthaltene, sowie die aus Columbin hergestellte, lösen sich in Alkali mit rother Farbe und werden durch verdünnte Säuren wieder mit gelber Farbe ausgeschieden.

4. In der Colombosäure darf ein aromatischer Kern angenommen werden mit einer OCH_3-Gruppe. Wahrscheinlich liegt ihr die Vanillingruppe zu Grunde mit einer längeren Seitenkette der Fettreihe.

5. Columbin ist neben colombosaurem Berberin Bestandtheil der Colombowurzel.

Die quantitative Bestimmung des Kolanins führt J. Jean[1]) in folgender Weise aus:

Man befreit zunächst das feine und mit Kalk gemengte Pulver der Kolanüsse mittelst Chloroforms vom Coffeïn und Theobromin, bringt dann das Pulver in einen Soxhlet'schen Apparat und extrahirt vollständig mit Alkohol von 90 %; Kolanin, Gerb- und Farbstoffe gehen hierbei in

[1]) Pharm. Centralhalle 37, 303.

Lösung. Tannin und die Farbstoffe entfernt man aus dem vom Alkohol befreiten Rückstande durch Kochen mit Wasser, wobei Kolanin als in Wasser unlöslich zurückbleibt, welches auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet und gewogen wird. In unreifen Kolanüssen konnte nur wenig Kolanin gefunden werden.

Ueber die Unterscheidung von Eucaïn und Cocaïn macht Vulpius[1]) Mittheilung.

Handelt es sich nur um die Unterscheidung der unvermischten Salze des Eucaïns und Cocaïns, so genügt zur Unterscheidung eine Bestimmung der Löslichkeit der Körper in Wasser, denn während das salzsaure Eucaïn etwa 9 Theile Wasser zur Lösung erfordert, ist das entsprechende Cocaïnsalz schon in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser löslich.

Zum Nachweis von Eucaïn im Cocaïn verfährt der Verfasser in folgender Weise:

Man löst 0,1 *g* des zu prüfenden Cocaïnhydrochlorids in einem ziemlich weiten, eingetheilten Glascylinder in 50 *cc* Wasser und setzt 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, worauf durch leichtes Bewegen gemischt wird. Die Lösung von reinem Cocaïnsalz bleibt hierbei mindestens eine Minute lang vollständig klar, und wenn sich später, besonders durch heftiges Schütteln, Krystalle von Cocaïn ausscheiden, so verliert doch die Flüssigkeit selbst ihre Durchsichtigkeit nicht. Dagegen findet schon bei einem Gehalt von 2 % Eucaïn im Cocaïnsalz alsbald nach dem Ammoniakzusatz eine starke milchige Trübung der Lösung statt, welche wieder verschwindet, wenn das Gesammtvolumen durch Wasserzusatz auf 60 *cc* gebracht wird. Je mehr Eucaïnsalz vorhanden, um so stärker ist die durch Ammoniak entstehende milchige Trübung und um so grösser die zur Wiederaufhellung erforderliche Wassermenge. Bei einem Eucaïngehalt von 5 % im Cocaïnsalz bedarf es hierzu eines Wasserzusatzes von etwa 20 *cc*, so dass aus dem Wasserverbrauch bis zur Wiederaufhellung schon annähernd auf die Grösse einer etwaigen Beimengung von Eucaïn geschlossen werden kann, wenn nur die richtige Temperatur von 18 bis 20° bei dem beschriebenen, mit der Mac Lagan'schen Probe auf Nebenalkaloide des Cocaïns verwandten Versuche eingehalten wird.

Die bei Cocaïnhydrochlorid auftretende Graufärbung einer Mischung mit Calomel beim Anhauchen zeigt sich auch beim Eucaïnsalz, jedoch

---

[1]) Pharm. Centralhalle 37, 295.

langsamer und weniger stark; feuchtet man aber mit einem Tropfen Wasser in einem Porzellanschälchen an und lässt dieses auf heissem Wasser schwimmen, so erfolgt alsbald Schwärzung.

Die Prüfung der Bromwasserstoffsäure auf einen Baryumgehalt wird von S.[1]) empfohlen.

Eine der Darstellungsmethoden der Bromwasserstoffsäure besteht darin, dass man concentrirte Baryumbromidlösung mit verdünnter Schwefelsäure möglichst genau zersetzt und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats das Filtrat der Destillation unterwirft. Gelegentlich der Bereitung einer Mixtur mit Chininsulfat und Bromwasserstoffsäure konnte keine klare Lösung erhalten werden; als Ursache der Trübung wurde Baryumsulfat festgestellt.

Die Prüfung des Harnstoffs bespricht M. Klar[2]) in einer ausführlichen Abhandlung.

Der Verfasser beschreibt zunächst die technische Darstellung des Harnstoffs in grossen Zügen und zählt die Verunreinigungen auf, welche in Folge der Herstellung in das Präparat gelangen können.

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist ein Harnstoff als chemisch rein zu bezeichnen, wenn er folgenden Anforderungen entspricht:

1. Rein weisse, feine Nadeln oder quadratische Prismen, geruchlos, mit neutraler Reaction leicht löslich in Wasser, blank löslich in 20 Theilen absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether, Schmelzpunkt 132 bis 133 °C.

2. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt Harnstoff, bei weiterem Erhitzen entwickelt sich reichlich Ammoniak, wobei die Schmelze trüber, dickflüssiger, dann breiartig wird und schliesslich nach Aufhören der Ammoniakentwickelung zu einer schmutzig weissen Masse von Cyanursäure erstarrt; erhitzt man noch weiter, so färbt sich die Masse unter Bildung eines pergamentartigen Häutchens gelb und verflüchtigt sich schliesslich ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

3. Die wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden und mit Silbernitratlösung innerhalb drei Minuten höchstens eine schwache Opalescenz zeigen, die weder durch Salpetersäure verschwinden, noch beim Erwärmen eine dunklere Färbung annehmen darf.

4. Die wässerige Lösung (1 : 20) mit wenig Ferrosulfat, Ferrichlorid und Natronlauge gemischt und gelinde erwärmt, darf nach dem Uebersättigen mit Salzsäure irgend welche Grün- oder Blaufärbung nicht

1) Pharm. Journal durch Pharm. Centralhalle **37**, 693.

2) Pharm. Centralhalle **37**, 550.

eintreten lassen; weiter darf durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der ursprünglichen Lösung und Ueberschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zwischenzone entstehen. Chlorcalcium bleibe, auch nach dem Zusatz von Ammoniak, ohne Einwirkung auf die Harnstofflösung.

5. 10 *cc* der wässerigen Lösung dürfen auf Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung und etwas Natronlauge keine zwiebelrothe oder violette Färbung zeigen (Biuretreaction).

6. Schwefelammonium verändere die Harnstofflösung nicht.

Der Verfasser hat auf Grund der besprochenen Vorschriften fünf Proben von Harnstoff untersucht; von diesen war nur ein Präparat, bis auf eine geringe Spur Chlor, vollständig rein, die übrigen waren mehr oder weniger durch Schwefelsäure verunreinigt, ein Präparat enthielt ausserdem noch Chlor in nicht geringer Menge.

Trotz dieser Verunreinigungen, die sich schon beim Glühen auf dem Platinblech und dadurch, dass sich die Substanz in absolutem Alkohol nicht klar löste, anzeigten, ergaben die Schmelzpunktbestimmungen der Harnstoffe, im Capillarrohre unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, richtige Zahlen. Der Schmelzpunkt des Harnstoffs scheint demnach durch Verunreinigungen mit anorganischen Salzen, wenn sie bestimmte Grenzen nicht überschreiten, fast nicht beeinflusst zu werden. Klar schreibt deshalb dem Schmelzpunkt des Harnstoffs als Kriterium der Reinheit nur untergeordnete Bedeutung zu.

Als Identitätsnachweis des Harnstoffs benutzt der Verfasser das ganz charakteristische Verhalten des Körpers beim Erhitzen auf dem Platinblech; erhitzt man anfangs mit ganz kleiner Flamme (150 bis 160°) und löst kurz nach eingetretenem Schmelzen, wenn die Ammoniakentwickelung begonnen hat, einen Theil der Schmelze in Wasser, so kann man mit der erhaltenen Lösung ausserdem noch die Biuretreaction ausführen.

Schiff[1]) lässt bekanntlich zur Identificirung ein Kryställchen Harnstoff mit einem Tropfen einer concentrirten Furfurollösung übergiessen und dann einen Tropfen Salzsäure zusetzen, wodurch sogleich eine violette Färbung entsteht, die nach einiger Zeit in Purpurviolett übergeht.

Zur Werthbestimmung und Identificirung von Tincturen schlägt K. Dieterich[2]) die Ermittelung der Säure- und Verseifungszahlen vor.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 774.

[2]) Helfenberger Annalen 1896, S. 268.

Der Verfasser hofft durch fortgesetzte Untersuchung der Tincturen in der angedeuteten Weise zu Grenzzahlen zu gelangen, welche für die Identität und die Güte dieser Präparate brauchbare Anhaltspunkte abgeben. Dieterich theilt die Säure- und Verseifungszahlen, sowie die Verhältnisszahlen beider zu einander, von 69 Tincturen mit; ich muss mich jedoch darauf beschränken, hier nur die bei den Versuchen befolgten Methoden wiederzugeben und muss wegen des erhaltenen Zahlenmaterials auf das Original verweisen.

Zur Bestimmung der Säurezahl mischt Dieterich 3 *g* der zu untersuchenden Tinctur mit 200 *cc* Weingeist von 90 Volumprocent und titrirt diese völlig klare und fast farblose Flüssigkeit mit alkoholischer Zehntel-Normal-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn; das Resultat wird schliesslich auf 1 *g* Tinctur umgerechnet.

Zur Feststellung der Verseifungszahl versetzt der Verfasser 3 *g* der zu untersuchenden Tinctur mit 20 *cc* alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge, kocht eine Stunde im offenen Kolben, dampft zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit sehr viel Wasser (mindestens 500 *cc*) auf; die Titration erfolgt hierauf unter Zusatz von etwas mehr Indicator als sonst. Bei gefärbten Lösungen verdünnt Dietrich so stark als möglich (auf ein Liter). Die Verseifungszahlen geben dann, zum Unterschied von der Säurezahl, die Milligramme Kaliumhydroxyd an, welche 3 *g* Tinctur durch den Verseifungsprocess zu binden vermögen.

Ueber Indicatoren für titrimetrische Alkaloidbestimmungen berichten L. T. Kebler, A. B. L. Dohme und C. Caspari jun.[1]), welchen bei einer pharmaceutischen Versammlung zu Asheville die Aufgabe gestellt wurde, die für die Titration der Alkaloide brauchbarsten Indicatoren zu ermitteln. Von Indicatoren wurden versucht: Brasilholz[2]), Cochenille[3]), Hämatoxylin[4]), Lackmus[5]), Methylorange[6]) und Phenolphtaleïn[7]). Diese Indicatoren wurden benutzt bei der Untersuchung von Chinin, rohem Morphin, Fluidextracten von Nux vomica und Ipecacuanha, sowie von pulverisirter Ipecacuanha, Nux vomica und pulverisirten Belladonnablättern.

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 373.
2) Tinctur nach Ph. N. S 1890.
3) Nach Sutton's Volumetrischer-Analyse.
4) 1 *g* krystallisirtes Präparat auf 100 *cc* Alkohol.
5) Nach Sutton.
6) 1 *g* in 1 *l* Wasser.
7) 1 *g* in 1 *l* 50 procentigen Alkohols.

Für die Operationen wurden einige Anleitungen gegeben, von denen besonders die folgenden auf Fluidextracte bezüglichen erwähnt werden mögen.

10 *g* Fluidextract werden mit 10 *g* Wasser, 25 *g* Chloroform und 75 *g* Aether in einem 250 *cc* fassenden Kolben gemischt und mit 5 *g* einer 10 procentigen Ammoniaklösung eine halbe Stunde lang geschüttelt.

a) Nach vollständiger Schichtung dampft man 50 *g* der Chloroform-Aethermischung auf dem Wasserbade ein, fügt 10 *cc* Aether hinzu und dampft abermals ab. Der Rückstand wird in der Wärme in 15 *cc* Alkohol gelöst, die Lösung wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf der Indicator zugefügt und die Titration mit einem geringen Ueberschuss an Säure, die Rücktitration mit Hunderstel-Normal-Alkali vorgenommen wird.

b) Nach vollständiger Schichtung der Flüssigkeiten behandelt man 50 *g* des Lösungsmittels in einem Scheidetrichter mit 20 *cc* angesäuertem Wasser, worauf man nach Trennung der Schichten die 20 *cc* Wasser in einen zweiten Scheidetrichter fliessen lässt, welche Operation zweimal mit je 15 *cc* angesäuertem Wasser wiederholt wird. Die saure Flüssigkeit des zweiten Scheidetrichters wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Alkaloid nach und nach mit 20, 15 und 15 *cc* eines Gemisches von 3 Volumen Chloroform und 1 Volumen Aether aufgenommen. Die Chloroformäthermischung wird in einem gewogenen Kolben gesammelt und daraus das Lösungsmittel abdestillirt. Der Rückstand wird zweimal mit 8 *cc* Aether behandelt nach Abdunsten desselben im Wasserbade getrocknet und gewogen, darauf in 15 *cc* Alkohol gelöst und weiter wie unter a) behandelt.

Von pulverisirter Nux vomica, Ipecacuanha und Belladonnablättern gibt man 10 *g* in einen 250 *cc* fassenden Kolben, fügt 25 *g* Chloroform und 75 *g* Aether hinzu, mischt und gibt zu der Mischung 10 *g* Ammoniakflüssigkeit von 10 Procent, worauf man während einer Stunde öfter schüttelt. Man gibt alsdann weiter 5 *cc* Ammoniak hinzu und schüttelt abermals, worauf sich das Pulver zu einem Klumpen zusammenballt, von dem sich das Lösungsmittel leicht abtrennen lässt. 50 *cc* desselben werden bei Ipecacuanha und Nux vomica wie unter a), bei Belladonna wie unter b) angegeben, weiter behandelt.

Die Untersuchungsberichte ergaben im Wesentlichen folgende Resultate: Zukünftige Arbeiten über den Gegenstand brauchen sich nur

noch mit den Indicatoren Hämatoxylin, Brasilholz und Cochenille zu befassen, da sich Methylorange wie Lackmus für die Alkalimetrie der Alkaloide als unbrauchbar erwiesen haben. Die Prüfung der Fluidextracte von Nux vomica und Ipecacuanha, sowie gepulverter Ipecacuanhawurzel wird zweckmässig nach a) ausgeführt, während Belladonnablätter nach b) bessere Resultate geben. Ueber Nux vomica-Pulver sind die Untersuchungen für ein endgültiges Urtheil noch nicht hinreichend. Die Chinchona-Alkaloide können mit Sauerstoffsäuren wegen der dabei auftretenden Fluorescenz nicht titrirt werden. Ein Vergleich der gewichtsanalytischen und titrimetrischen Methoden zeigt, dass die letzteren häufig strengen Anforderungen nicht entsprechen.

Weitere Untersuchungen über den Gegenstand sind erwünscht.

Ueber die Bestimmung der Säurezahl in der Hebrasalbe theilt K. Dieterich[1]) seine Erfahrungen mit.

Bei Versuchen, die Säurezahl der Hebrasalbe in der Weise zu bestimmen, dass 1 *g* der Salbe in Aether-Alkohol gelöst und mit alkoholischer Zehntel-Normal-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titrirt wurde, erhielt der Verfasser bei Salben sehr verschiedenen Alters die gleiche Säurezahl von 30,8. Dagegen ergab eine bereits sauer reagirende Hebrasalbe, als 1 *g* mit etwa 20 *cc* Wasser gemischt und das Gemisch während einer Stunde öfter umgerührt wurde, bei der dann folgenden Titration mit wässeriger Normal-Kalilauge die Säurezahl 2,8; dieselbe Salbe ergab in alkoholischer Lösung bei der Titration mit wässeriger Normal-Kalilauge die Säurezahl 22,4. Aus den Versuchen geht hervor, dass alkoholische Kalilauge verseifend auf das Bleioleat wirkt und dass diese Wirkung auch schon durch wässerige Kalilauge in einer alkoholischen Lösung der Hebrasalbe hervorgebracht wird.

Die Resultate der Versuche Dietrich's lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Der Zusatz von Wasser zur Hebrasalbe macht dieselbe haltbarer, indem das Wasser die Bindung der ausgeschiedenen Säure zu wasserlöslichen, sauer reagirenden Bleisalzen befördert.

2. Die Aufbewahrung der mit Wasser bereiteten Hebrasalbe unter einer Schicht Wasser ist sehr zu empfehlen.

3. Die Bestimmung der Säurezahl muss so geschehen, dass 1 *g* Salbe mit Wasser innig vermischt und unter Umrühren nach einer Stunde direct mit wässeriger Normal-Kalilauge titrirt wird.

[1]) Helfenberger Annalen 1896, S. 282.

4. Die bisher erhaltenen Zahlen repräsentiren nicht allein Säure- sondern auch Verseifungszahlen.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister und **K. Spiro.**

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors im Harn wird von H. Oertel[1]) Harn (50 respective 100 *cc*) mit Chlorcalcium in ammoniakalischer Lösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gut gewaschen, das Filtrat in einer Silberschale verdampft und der Rückstand mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen. Aus der mit concentrirter Salpetersäure gelösten Schmelze wird die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und Ammoniumnitrat gefällt und in der üblichen Weise als Pyrophosphat zur Wägung gebracht.

Zur Trennung der Purinbasen des Harns. Nach M. Krüger und G. Salomon[2]) wird der die Purin-(Xanthin)basen enthaltende Niederschlag, falls mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten, durch Kochen mit Salzsäure, falls mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit erhalten, durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zerlegt, das Filtrat, wenn dies dringend nöthig, mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbad, zunächst mehrmals mit Wasser, dann mit 96 procentigem Alkohol, zum Schluss bei niedriger Temperatur eingedampft. Der grobkörnige Rückstand wird mit Wasser bei 40° mehrere Stunden digerirt, dann mit Wasser salzsäurefrei und ferner noch mit Alkohol und Aether gewaschen. Das ungelöst Gebliebene und die vereinigten Filtrate werden für sich verarbeitet.

A. Der ungelöste Theil, die Xanthinfraction (Xanthin, Heteroxanthin und 1-Methylxanthin enthaltend), wird in der 15-fachen Menge 3,3 procentiger chlorfreier Natronlauge heiss gelöst. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich das Natriumsalz des Heteroxanthins aus. Je 60 *cc* des auf 60° erwärmten Filtrates werden in ein (vorher ausgekochtes) kaltes Gemisch aus 20 *cc* concentrirter Salpetersäure und 20 *cc* Wasser langsam und unter Umrühren eingetragen. Hierbei wird der Rest etwa noch

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 123.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie, **26**, S. 343 und ebenda S. 389.

vorhandener Harnsäure zerstört, und innerhalb mehrerer Stunden scheidet sich salpetersaures Xanthin ab. Aus dem Filtrate wird durch Uebersättigen mit Ammoniak und Eindampfen das 1-Methylxanthin erhalten.

B. Aus dem Filtrat, der Hypoxanthinfraction (enthaltend 7-Methylxanthin, Adenin, Hypoxanthin und Paraxanthin) wird das 7-Methylxanthin (früher Epiguanin genannt) durch Ammoniak in geringem Ueberschuss, aus dem Filtrate hiervon nach Entfernen des Ammoniaks (durch Erhitzen) und Zusatz von 1,1procentiger Pikrinsäurelösung in der Kälte das Adenin als Pikrat erhalten. Aus dem mit Schwefelsäure versetzten Filtrat werden nach Ausschütteln der Pikrinsäure mit Benzol oder Toluol die noch vorhandenen Basen mit ammoniakalischer Silberlösung oder Kupfersulfat und Natriumbisulfit gefällt, die erhaltenen Niederschläge gelöst, zerlegt und eingedampft. Je 3 *g* des trockenen Rückstandes werden in 100 *cc* heisser Salpetersäure (90 *cc* Wasser und 10 *cc* concentrirter Salpetersäure) gelöst, beim Erkalten scheidet sich Hypoxanthinnitrat aus. Das Filtrat von diesem Körper enthält neben geringen Mengen Hypoxanthin den Rest von Heteroxanthin und 1-Methylxanthin, sowie das Paraxanthin. Zu ihrer Trennung hat man die beschriebene Methode von Anfang an noch einmal zu wiederholen, aus dem Filtrat vom salpetersauren Hypoxanthin kann dann das Paraxanthin als Natriumsalz oder freie Base gewonnen werden.

Nachweis des Blutfarbstoffs im Harn. V. Arnold[1]) zeigt, dass die Färbung des bei der Heller'schen Blutprobe durch Kochen mit Alkalien erzeugten Phosphatniederschlags veranlasst ist durch mitgerissenes Haemochromogen. Durch spectroskopische Prüfung des abgesetzten Niederschlages ist die Erkennung von Blutfarbstoff noch da möglich, wo die in gewöhnlicher Weise ausgeführte Probe allein kein sicheres Resultat gibt.

Zur Trennung der Albumosen von den Peptonen benutzt Paul Müller[2]) die Fällung mit Eisenhydroxyd in genau neutraler Lösung. Die von den Albumosen zu befreiende Flüssigkeit wird mit ungefähr dem gleichen Volumen 30procentiger Eisenchloridlösung und dann so lange mit Lauge versetzt, bis die Reaction nur mehr schwach sauer ist. Das Filtrat von dem entstandenen voluminösen Niederschlag wird mit 1—2 Messerspitzen Zinkcarbonat versetzt und nach tüchtigem Umschütteln filtrirt. Gibt das Filtrat beim Sättigen mit Ammonsulfat noch eine

1) Berliner klin. Wochenschrift 1898, S. 283.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 48.

Trübung, wie es nur bei Witte-Pepton der Fall zu sein scheint, so ist das Filtrat neuerdings auf $^1/_4$—$^1/_5$ seines Volums einzuengen und die Fällung mit einigen Tropfen Eisenchlorid (so lange der entstehende Niederschlag zunimmt) und Zinkcarbonat zu wiederholen; Leucin und Tyrosin werden nicht mitgefällt.

Zum Nachweis von Histon im Harn empfiehlt A. Jolles[1]) nachstehendes Verfahren. 50—100 *cc* Harn werden mit 4 procentiger Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, bis keine Trübung mehr entsteht. (Bei Anwesenheit von Eiweiss befördert ein Zusatz von Kieselguhr das Absetzen des Niederschlags). Nach halbstündigem Stehen wird der Niederschlag auf's Filter gebracht, sammt diesem in einem Becherglas mit 10 *cc* einer 1 procentigen Salzsäure übergossen und mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht, filtrirt, ein Theil des Filtrats zur Biuretprobe verwendet, der andere Theil vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak versetzt. Bei Gegenwart von Histon tritt deutliche Trübung ein.

Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn. J. Munk[2]) hat an icterischem Harn und am Menschenharn mit Zusatz von Hundegalle oder mit Zusatz von Bilirubin vergleichende quantitative Untersuchungen über die Empfindlichkeit der bisher angegebenen Nachweisverfahren angestellt mit dem Resultat, dass die Gmelin'sche Probe und die Reaction von Rosin[3]) (mit 1 procentiger Jodlösung) bis zu 6 *mg* Bilirubin in 100 *cc* Harn anzeigen, während die von Huppert angegebene (Ausfällen des Farbstoffs als Kalkverbindung und Extrahiren mit säurehaltigem Alkohol) bei Verwendung von nur 10 *cc* Harn sogar $^1/_{10}$—$^1/_{30}$ Procent Gallenbeimengung, beziehungsweise $^1/_5$—$^1/_{10}$ *mg* Bilirubin in 100 *cc* Harn zu erkennen gestattet. Die letztere Probe verdient daher umsomehr den Vorzug, als sie auch in eiweisshaltigen, indicanreichen oder andere Farbstoffe enthaltenden Harnen die Erkennung des Gallenfarbstoffs ermöglicht.

Zum Nachweis von Eiweiss im Harn. C. Strzyzowski[4]) hat gefunden, dass Kalium-, Natrium-, besonders aber Ammoniumpersulfat in 10 procentiger wässeriger Lösung weder Peptone noch Urate, wohl

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **25**. 236.
[2]) Archiv f. Physiologie 1898, S. 361.
[3]) Berliner klin. Wochenschrift 1897.
[4]) Schweizer Wochenschr. für Chemie u. Pharm. 1898, No. 48.

aber das Eiweiss, und zwar sowohl aus saurem als auch aus alkalischem Harn fällt. Man lässt zu 5—10 *cc* klaren Harnes mittelst einer Pipette Ammoniumpersulfat zufliessen: Bei Anwesenheit von Eiweiss entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine weissgraue, trübe Zone, die noch bei Verdünnungen von 1 : 100000 erkennbar ist. Bei Anwesenheit von Gallenpigmenten erscheint die Zone schön grün gefärbt.

W. C. Alpers[1]) setzt behufs Nachweiss von Eiweiss zu dem mit Salzsäure angesäuerten Harn eine gleich grosse Menge 1 procentiger Quecksilbersuccinimid-Lösung, worauf noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 150000 Eiweisstrübung auftritt.

Behufs Fällung des Eiweisses fügt G. Halphen[2]) vor dem Erwärmen Salmiak oder citronensaures Ammon zu, wodurch man das Eiweiss in leicht filtrirbaren Flocken erhält, ohne dass die Vollständigkeit der Fällung beeinträchtigt wird.

Zur Bestimmung der Hippursäure (respective gebundenen Benzoësäure) neben Benzoësäure im Harne gibt H. Wiener[3]) folgendes Verfahren an: Der Harn wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und im Kölbchen bei continuirlichem Durchblasen von Luft eingedampft und sodann mit Alkohol extrahirt. Der Auszug wird filtrirt, der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt; der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Schwarz-schen Extractionsapparat mit einem Gemisch von Aether und etwas Essigäther ausgezogen, das Extract auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und im Extractionsapparat mit Petroläther (von 30—60° Siedepunkt) aufgenommen. Der Petroläther-Auszug, bei Zimmertemperatur unter Luftdurchleiten eingedampft und zur Gewichtsconstanz getrocknet, liefert die Benzoësäure, während im Rückstand durch einstündiges Kochen mit 10 *cc* einer 35 procentigen Natronlauge die Hippursäure quantitativ gespalten und die entstandene Benzoësäure mit Petroläther extrahirt, wie oben behandelt und quantitativ bestimmt wird.

Bestimmung der Alkalescenz thierischer Flüssigkeiten. A. G. Barbéra[4]) empfiehlt zur Alkalescenzbestimmung des Blutes, ein Wäge-

1) Pharm. Centralhalle **39**, 619.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. **8**, 173.
3) Archiv f. exp. Path. u. Pharm. **40**, 313.
4) Annali di Farmacoterapia e Chim. 1898, S. 241.

gläschen, das circa 2 *cc* neutrale Natriumsulfatlösung, 0,4—1 *cc* $^1/_{50}$ Normal-Weinsäurelösung und etwas Phenolphtaleïn enthält, zu wägen, einen Tropfen Blut hinzuzufügen, wieder zu wägen und darin mit $^1/_{50}$ Normal-Natronlauge zurückzutitriren. Arterielles Blut ist zur Bestimmung das Geeignetste, Gesammtblut geeigneter als Plasma oder Serum.

Zur Bestimmung der Alkalescenzverhältnisse des Blutes machen K. Spiro und W. Pemsel[1]) dreierlei Bestimmungen:

A. Eine gemessene oder gewogene Menge Blut (circa 5 *cc*) wird in 10 *cc* Aetherwasser gelöst, mit 20 *cc* $^1/_5$-Normalschwefelsäure versetzt und sodann mit 100 *cc* halbgesättigter neutraler Ammonsulfatlösung gefällt, durch ein trockenes Filter filtrirt, vom Filtrat ein aliquoter Theil mit Förster'schem Indicator (Malachitgrün-Lackmoid) zurücktitrirt. — Maximale Säurecapacität des Blutes.

B. Eine bekannte Menge Blut wird in 10 *cc* Aetherwasser gelöst, mit 100 *cc* neutraler gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt, durch ein trockenes Filter filtrirt und ein aliquoter Theil des Filtrates direct titrirt. — Native Alkalescenz des Blutes.

C. Eine weitere Blutprobe von bekanntem Gewicht wird in 10 *cc* Aetherwasser gelöst, mit 10 *cc* $^1/_5$-Normallauge und 100 *cc* neutraler gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt, durch ein trockenes Filter filtrirt; vom Filtrat wird ein aliquoter Theil wie oben zurücktitrirt. — Maximale Basencapacität des Blutes. Bei Untersuchung hämoglobinfreier Lösungen (Serum) kann die Anwendung des Aetherwassers entfallen.

Für praktische Zwecke ist der Alkalescenz-Werth B allein maassgebend.

E. Salkowski[2]) bringt zur Bestimmung der Alkalescenz des Blutes in das Glasschälchen des Schlösing'schen Apparates 20 *g* fein zerriebenes neutrales Ammonsulfat, löst es mit 20 *cc* Wasser und setzt die abgemessene Quantität Blut (10—25 *cc*) hinzu. Die im Säureschälchen vorhandene Säure (10 *cc* $^1/_{10}$- oder $^1/_4$-Normalsäure) wird nach 5 bis 6 Tagen zurücktitrirt. Der gefundene Werth stellt das Maass der Alkalescenz dar. Eine geringfügige Ammoniak-Entwicklung findet auch noch nach dieser Zeit statt.

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 233

[2]) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1898. No, 52.

Fettbestimmung in thierischen Geweben und Flüssigkeiten. J. Nerking[1]) hat, um die Bestimmung nach Pflüger-Dormeyer[2]) zu erleichtern, namentlich um die Emulsionsbildung zu vermeiden, einen Extractionsapparat benutzt, der sich im wesentlichen von dem bekannten Schwarz'schen Apparat dadurch unterscheidet, dass das Zuleitungsrohr für den vom Kühler her in das Extractionsgefäss (einen Glascylinder von 22 *cm* Länge und 4 *cm* lichter Weite) zurückfliessenden Aether sich unten zu einer die ganze Weite des Cylinders einnehmenden Glaskugel erweitert, die von zahlreichen, kleinen Oeffnungen durchbrochen ist. Um ferner zu erreichen, dass der mit Fett beladene Aether, sobald er eine gewisse Höhe erreicht hat, selbstthätig überfliesst, ist in das Extractionsgefäss seitlich ein etwas geknicktes Rohr eingeschmolzen, das heberartig den überstehenden Aether in das Reservoir zurückfliessen lässt. — Ferner kann zur Vereinfachung des Verfahrens zweckmässig eine kleinere Menge des Untersuchungsobjectes direct im Extractionsgefäss verdaut werden. Da jedoch die zur Verdauung nothwendige Zeit meist 48 Stunden, mitunter jedoch noch viel längere Zeit beträgt, so wurden weitere Bestimmungen in der Art angestellt, dass statt der Verdauung Digestion von 3—4 *g* im Extractionsgefäss mit 2procentiger Salzsäure während drei Stunden im kochenden Wasserbade ausgeführt wurde. Bei dieser Behandlung, bei der keine Spaltung der Neutralfette, sondern nur der Seifen stattfindet, löst sich jedoch nicht alles Eiweiss; es muss also entweder die Extraction »etwas verlängert« werden, oder es wird vom Ungelösten abfiltrirt und neben der gewöhnlichen Bearbeitung des Filtrats der Filterrückstand entweder im Soxhlet'schen Apparat extrahirt oder nach Auswaschen mit Aether in 1 procentiger Sodalösung gelöst und sammt dem zerkleinerten Filter ausgezogen. Von den angeführten Methoden gibt die directe Verdauung im Apparat die »besten« Resultate, das heisst die höchsten Werthe.

1) Pflüger's Archiv **73**, 172.
2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 279.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenproducten.

Von

C. Meineke.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Fällung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid aus Lösungen, welche viel Ferrichlorid enthalten, stets ein mehr oder weniger eisenreiches Baryumsulfat erhalten wird. Häufig verräth sich diese Verunreinigung in dem frisch gefällten Niederschlage fast gar nicht durch seine Farbe; nach dem Glühen hat man aber immer ein von Ferrioxyd roth gefärbtes Product. Nach Jannasch und Richards[1]) geht das Eisen als Ferrisulfat in den Niederschlag über. Da dieses durch Glühen seine Schwefelsäure verliert, ist es erklärlich, dass das Glühproduct, obwohl es ein durch Ferrioxyd verunreinigtes Baryumsulfat ist, doch ein geringeres Gewicht hat, als der zu bestimmenden Schwefelsäure entspricht. Diese Beobachtungen sind neuerdings von Dr. W. Küster[2]) bestätigt worden.

Auf die bezeichnete Thatsache ist vielleicht zum Theil die Annahme zurückzuführen, dass durch Ferrichlorid und Salzsäure die vollständige Fällung gehindert wird. Es ist mir nur ein, von R. Fresenius[3]) ausgeführter Versuch bekannt, aus welchem allerdings hervorgeht, dass unter den gegebenen Umständen das Filtrat von Baryumsulfat noch Schwefelsäure enthalten kann; diesem Versuche fehlen aber die quantitativen Belege, und es geht aus ihm nicht unmittelbar hervor, in wie

1) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **34**. 321 (1893).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899).

3) Diese Zeitschrift **19**, 57 (1880).

weit ein Manco an Schwefelsäure durch die Löslichkeit des Baryumsulfates hervorgerufen wird.

Es würde nun durchaus fehlerhaft sein, wenn man aus dem geglühten Niederschlag, etwa durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Ausziehen der Schmelze mit Wasser, reines Baryumsulfat darstellen und dessen Gewicht der Berechnung zu Grunde legen wollte. Man kann jedoch, wenn die Menge des Baryumsulfates nicht sehr gross ist, ein annähernd richtiges Resultat in folgender Weise erhalten. Nachdem sich das in Gegenwart eines reichlichen Ueberschusses von Baryumchlorid in der Wärme gefällte Baryumsulfat vollständig abgeklärt hat und das Gemisch erkaltet ist, decantirt man vorsichtig, so dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein Filter. Dann verdampft man, wenn es nöthig erscheint, die Flüssigkeit, welche dem Niederschlage anhaftet, gibt das Filter hinzu, falls merkliche Mengen des Niederschlages auf dasselbe gelangt sein sollten, und digerirt einige Stunden mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nachdem man die überschüssige Salzsäure zum grössten Theile verdampft hat, setzt man 100—150 *cc* einer heissen, etwa 1 procentigen Lösung von Baryumchlorid hinzu, lässt erkalten und behandelt den Niederschlag in bekannter, üblicher Weise.

Um durch Fällung unmittelbar einen reinen, dem Gewichte der zu bestimmenden Schwefelsäure genau entsprechenden Niederschlag zu erhalten, sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden, welche sich in drei Gruppen eintheilen lassen.

1. Eliminirung des Eisens durch Fällung als Ferrihydroxyd durch Ammoniak. In dieser Gruppe sind wieder zu unterscheiden:

a) Das Verfahren von Lunge.[1]) Die siedend heisse Lösung wird mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak gefällt. Nach kurz andauerndem Digeriren in der Wärme wird filtrirt und in dem angesäuerten Filtrate wird die Schwefelsäure gefällt.

b) Das Verfahren von F. W. Küster und A. Thiel.[2]) Die heisse Lösung wird, wie vorher, mit Ammoniak gefällt. Dann wird sofort Baryumchlorid zugesetzt und nun das gefällte Ferri-

---

[1]) Handb. d. Sodafabrikation: I. S. 96; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 473 und 1895, S. 69; diese Zeitschrift **19**, 421; R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl. Bd. **2**, S. 461.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **19**, 97 (1899).

hydroxyd in Salzsäure gelöst. Das ungelöst gebliebene Baryumsulfat wird, wie gewöhnlich, weiter behandelt.

2. Ueberführung des Eisens in eine complexe Verbindung mit einer organischen Säure, in welcher das Eisen im Ferrizustande genügend fest gebunden ist, um aus ihr nicht gefällt zu werden. Auch dieses Verfahren ist neuerdings von F. W. Küster und A. Thiel[1]) beschrieben worden. Man setzt zu der zu fällenden Lösung Ammoniumoxalat im Ueberschusse und fällt nach Erhitzen zum Kochen mit Baryumchlorid. Etwas weniger günstige Resultate erhielten die Verfasser bei Anwendung von Ammoniumtartrat.

3. Reduction des Ferrichlorides zu Ferrochlorid. Ein in diese Gruppe gehöriges Verfahren ist meines Wissens nur ein Mal von Frank Johnson[2]) versucht worden. Derselbe benutzte als Reductionsmittel Natriumhypophosphit. Wie es scheint, ist dieses Reagens im Handel nicht frei von Sulfaten zu haben; der Verfasser wendet daher genau gewogene Mengen an und bringt das durch einen blinden Versuch festzustellende Gewicht von Baryumsulfat von dem bei der Analyse erhaltenen in Abzug. Derartige Correctionen sind immer bedenklich; ganz auszuschliessen sind sie aber, wenn die zu bestimmende Menge eines Stoffes sehr gering ist. Lunge[3]) spricht sich gegen das Verfahren auch bei seiner Anwendung auf Schwefelkiese aus.

Schwefelwasserstoff erscheint theoretisch anwendbar. Weil aber der in sehr feiner Vertheilung ausgeschiedene Schwefel durch Filtration nicht vollständig beseitigt werden kann und die Flüssigkeiten

---

1) Ebendaselbst. Die Verfasser verdanken die Auffindung des Verfahrens „der Anwendung der Jonentheorie auf das fragliche Problem". Hierzu ist indessen zu bemerken, dass, nach einem Referate in dieser Zeitschrift **35**, 1091 (1896) F. S. Gladding bereits 1894 zu dem gleichen Zwecke Citronensäure benutzt hat, wenn auch mit wenig günstigem Erfolge. Ferner, dass dasselbe Princip ebenfalls vor mehreren Jahren, ohne jede Bezugnahme auf die Jonentheorie und nur auf Grund der bekannten Thatsache, dass manche organische Säuren die Fällung des Eisens aus den Ferrilösungen durch die üblichen Reagentien verhindern, von Jüptner von Jonstorff auf die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung aus eisenreichen Lösungen angewandt worden ist (Fortschr. im Eisenhüttenlab. 1896. II., S. 153).

Ueber die organischen Verbindungen, welche die Fällung des Eisens verhindern, siehe: J. Roszkowski: Zeitschrift f. anorg. Chemie **14**, 1 (1897).

2) Chem. News **70**, 212 (1894).

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 73.

stets milchig getrübt bleiben, wird man nie die Sicherheit gewinnen, dass das Baryumsulfat vollständig auf dem Filter zurückgehalten worden ist. Ausserdem machte mich Herr De Koninck darauf aufmerksam, dass die Möglichkeit einer Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure unter dem Einflusse von Ferrichlorid, wenigstens beim Erhitzen, nicht ausser Acht gelassen werden darf; er gründet sein Bedenken darauf, dass nach seinen Beobachtungen unter analogen Umständen eine gleiche Oxydation durch Cuprichlorid veranlasst werden kann.

Kaliumjodid wird zweifellos keinerlei Anstände hervorrufen; seiner Anwendung in technischen Laboratorien steht indessen sein hoher Preis entgegen.

Stannochlorid erschien mir, als ich an die Bearbeitung des Verfahrens herantrat, das einfachste und am promptesten wirkende Reductionsmittel. Bei einem Versuche (vergl. Belegreihe 1) erhielt ich indessen ein viel zu hohes Resultat, und in dem geglühten Baryumsulfate liess sich, nach dem Schmelzen desselben mit Natriumcarbonat und Schwefel, Zinn in reichlichen Mengen nachweisen. Vermuthlich war dasselbe als Stannisulfat mitgerissen; ich habe indessen den Vorgang nicht näher verfolgt.

Für das einfachste Reductionsmittel halte ich das metallische Zink, das, in Form von Granalien oder von groben Feilspänen angewandt, schnell wirkt und gleichzeitig einen Ueberschuss von Salzsäure neutralisirt. Nach beendeter Reduction hat man nur nöthig zu filtriren, um sofort zur Fällung der Schwefelsäure zu schreiten.

Selbstverständlich kann man auch andere Metalle, welche ähnlich wie Zink wirken, anwenden und selbst metallisches Eisen würde nicht auszuschliessen sein, da ein etwaiger Schwefelgehalt desselben, wenn die zu reducirende Lösung frei von eigentlichen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chlor, Brom etc.) ist, durch die Wirkung des Ferrichlorides in elementarem Zustande:

$$2\ FeS + 2\ Fe_2Cl_6 = 3\ Fe_2Cl_4 + 2\ S$$

oder auch als Schwefelwasserstoff ausgeschieden würde.

Als ich die Versuche nach dem Reductionsverfahren in Angriff nahm, hatte ich in erster Linie das praktische Interesse, ein Verfahren aufzufinden, nach welchem sehr geringe Mengen Schwefel, beziehungsweise

Schwefelsäure, neben verhältnissmässig sehr grossen Eisenmengen, kurz in Eisenerzen, Kiesabbränden, Eisensorten, mit Sicherheit und mit möglichst einfachen Mitteln schnell bestimmt werden können. Meine Versuche haben sich deshalb auch nur auf diese Untersuchungsgegenstände beschränkt, und ich habe darauf verzichtet, ihnen Lösungen von Schwefelsäure und von Ferrichlorid mit bekannten Gehalten zu Grunde zu legen. Dafür war es nöthig, die Resultate mit den Ergebnissen nach Verfahren, welche als zuverlässig anerkannt sind, und welche ich als »Normalmethoden« bezeichnen will, zu vergleichen. Ich bemerke schon hier, dass diese letzteren Bestimmungen von Herrn K. Schroeder, zum Theil schon vor längerer Zeit, ausgeführt worden sind.

Vergleichende Bestimmungen des Schwefels in Kiesabbränden.

Als Normalmethode wurde das Schmelzverfahren mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat angewandt. $2^1/_2\,g$ der zu untersuchenden Substanzen wurden mit dem Gemische in einen Platintiegel, welcher nach Lunge's Angabe, um die Einwirkung der Verbrennungsproducte des Leuchtgases abzuhalten, in ein, in eine Asbestschale von etwa 15 *cm* Durchmesser mit einem scharfen Korkbohrer gestossenes Loch gut passend eingesetzt war, über einem Teclu-Brenner geschmolzen. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde nach Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne gedampft und nach Abscheidung der Kieselsäure wurde bei Siedhitze mit Baryumchlorid gefällt. Das Gewicht des geglühten Niederschlages wurde direct der Berechnung zu Grunde gelegt, da bei wiederholten früheren Versuchen eine merkliche Veränderung des Gewichtes durch Reinigungsverfahren nie constatirt worden war. Bei der Analyse von schwefelreichen Substanzen, zum Beispiel von Pyriten, darf indessen die nachträgliche reinigende Behandlung nicht unterbleiben.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass nach dem angegebenen Verfahren auch die etwa in Form von Schwerspath vorhandene Schwefelsäure bestimmt wird. Die untersuchten Kiesabbrände waren frei davon.

Bei den übrigen Versuchen wurden je $2^1/_2\,g$ der Substanz unter Zusatz von Kaliumchlorat mit Salzsäure behandelt. Erst nach vollständiger Entfernung des freien Chlors wurden die Lösungen entsprechend den zu prüfenden Modificationen weiter verarbeitet. Die Fällungen mit Baryumchlorid geschahen bei Siedhitze, worauf noch längere Zeit auf dem

Wasserbade digerirt wurde. Die Niederschläge wurden erst nach vollständigem Erkalten filtrirt. Diese Vorsicht ist bei der Analyse stets anzuwenden, weil sehr geringe Mengen von Schwefelsäure nicht augenblicklich gefällt werden. Die weitere Behandlung der Niederschläge bedarf keiner Erläuterung.

Hat man Veranlassung, auf Gegenwart von Schwerspath zu schliessen, so ist dieser in dem unlöslichen Rückstande aufzusuchen und zu bebestimmen.

I. Kiesabbrand a. 54,08 % Eisen.

	g $BaSO_4$	% Schwefel	Farbe des geglühten Niederschlages.
1. Normalmethode	0,1200	0,660	rein weiss.
2. Directe Fällung der Ferrichloridlösung; Behandeln des Niederschlages mit HCl und $BaCl_2$.	0,1140	0,627	rein weiss.
3. Verfahren von Lunge; Fällung mit Ammoniak	0,1091	0,600	rein weiss.
4. Verfahren von Küster und Thiel; Fällung mit Ammoniak	0.1175	0,646	Der Niederschlag war ungeglüht schwach gelblich; er wurde mit HCl u. $BaCl_2$ behandelt; der geglühte Niederschlag war schwach röthlich.
	0,1179	0,648	rein weiss.
5. Verfahren von Küster und Thiel; Zusatz von 4*g* Ammoniumoxalat.	0,1182	0,650	schwach röthlich.
6. Verfahren von Meineke; Reduction durch Zink.	0,1178	0,648	rein weiss.
7. Verfahren von Meineke; Reduction durch Stannochlorid.	0,1440	0,792	gelblich.

II. Kiesabbrand b. 53,00 % Eisen.

	g $BaSO_4$	% Schwefel	Farbe des Niederschlages.
1. Normalmethode	0,0619	0,340	weiss.
2. Directe Fällung der Ferrichloridlösung, nachdem die Salzsäure zum grössten Theile durch Ammoniak neutralisirt war. Behandlung des Niederschlages mit HCl und $BaCl_2$.	0,0596	0,327	röthliche Partikel.
3. Verfahren von Lunge; Fällung mit Ammoniak.	0,0570	0,313	weiss.
4. Verfahren von Küster und Thiel; Fällung mit Ammoniak.	0,0635	0,349	röthliche Partikel.
5. Verfahren von Küster und Thiel; Zusatz von 3 g Weinsteinsäure.	0,0613	0,337	Stich in Grau.
6. Verfahren von Meineke; Reduction durch Zink.	0,0627	0,345	weiss.

Die nach den beiden von Küster und Thiel und nach dem von mir angegebenen Verfahren der Reduction durch Zink erhaltenen Resultate stimmen durchweg gut mit dem Resultate nach der Normalmethode

Dagegen zeigt das Lunge'sche Verfahren Neigung zu einem zu niedrigen Resultate, wenn dasselbe auch bei der Probe b nicht erheblich zu gering ausgefallen ist. Bei der Beurtheilung der Ergebnisse ist jedoch für das Material, auf welches sich meine vergleichenden Versuche beziehen, ein ganz anderer Maassstab anzulegen als für Schwefelkiese, für deren Analyse Lunge sein Verfahren speciell angegeben hat. Es ist klar, dass die massenhaften Niederschläge von Ferrihydroxyd, welche man bei der Einwägung von $2^1/_2$ g Eisenerz erhält, mehr Schwefelsäure zurückhalten werden, sei es durch Fällung mit dem Ferrihydroxyde, sei es in Folge der Schwierigkeit eines vollständigen Auswaschens, als wenn

man, wie Lunge vorschreibt, $^1/_2 g$ Schwefelkies in Arbeit nimmt. Der Procentsatz von Schwefelsäure, welcher bei der Analyse von Eisenerzen verloren gehen kann, erscheint natürlich ausserordentlich gross.

Bei der directen Fällung der Schwefelsäure aus der Ferrichloridlösung hat sich die von mir angegebene Behandlung des zuerst erhaltenen Niederschlages mit Salzsäure und Baryumchlorid insofern gut bewährt, als die gewogenen Producte fast rein weisse Farbe besassen. Bei der Probe a war das Resultat trotzdem weniger befriedigend als bei der Probe b, bei deren Analyse die freie Salzsäure bis auf einen mässigen Rest abgestumpft worden war.

Auf den Grund des zu hohen Resultates, welches nach Reduction durch Stannochlorid erhalten worden ist, habe ich bereits hingewiesen.

Vergleichende Bestimmungen des Schwefels in Roheisen.

Als Normalmethode für diese Bestimmungen diente das von mir angegebene[1]) und bei überaus zahlreichen Analysen bewährte Verfahren der Eliminirung des Eisens durch Behandlung mit Cuprichlorid und Oxydation des in dem Rückstande vollständig zurückbleibenden Schwefels. Diese Bestimmungen sind ebenfalls von Herrn K. Schröder ausgeführt worden. Im Vergleich mit ihnen habe ich dann in den gleichen Eisensorten die Schwefelgehalte nach dem Zink-Reductionsverfahren bestimmt. Die vorbereitenden Arbeiten waren folgende. Je $2\,^1/_2 g$ des Eisens wurden mit etwa $1 g$ Kaliumchlorat und $30\,cc$ Salzsäure (1,12 specifisches Gewicht) behandelt; die Masse erhitzte sich durch die heftige Einwirkung des Lösungsmittels so stark, dass das Auflösen auch ohne künstliche Wärmezuführung schnell von statten ging. Es wurde dann ein nochmaliger Zusatz von Kaliumchlorat gegeben, um etwa ausgeschiedenen Schwefel zu oxydiren, und bis zur Austreibung des Chlors erhitzt. Jetzt wurde mit granulirtem Zink reducirt, dann filtrirt und in dem Filtrate die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

III. Roheisen a.

Cuprichloridverfahren	$2\,^1/_2 g$ gaben	$0{,}0604 g$	$BaSO_4$	$= 0{,}332\,\%$	Schwefel
Zinkreductionsverfahren	« «	$0{,}0588 g$	«	$= 0{,}323$ «	«

[1]) Diese Zeitschrift **10**, 280 (1871); Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 376.

IV. Roheisen b.

Cuprichloridverfahren	$2^1/_2 g$ gaben	$0,0567 g$	$BaSO_4$	$= 0,312\%$ Schwefel
Zinkreductionsverfahren	« «	$0,0573 g$	«	$= 0,315$ « «

V. Roheisen c.

Cuprichloridverfahren	$2^1/_2 g$ gaben	$0,0520 g$	$BaSO_4$	$= 0,286\%$ Schwefel
Zinkreductionsverfahren	« «	$0,0551 g$	«	$= 0,303$ « «

VI. Roheisen d.

Cuprichloridverfahren	$2^1/_2 g$ gaben	$0,0525 g$	$BaSO_4$	$= 0,289\%$ Schwefel
Zinkreductionsverfahren	« «	$0,0510 g$	«	$= 0,280$ « «

Nur bei der Probe c war eine erheblichere Differenz von $0,017\%$ Schwefel zwischen den Resultaten beider Verfahren zu bemerken. Bei der Beurtheilung ist indessen zu berücksichtigen, dass es kaum möglich ist, aus Bohrspänen von Roheisen für zwei Analysen absolut homogenes Material zu entnehmen.

Wiesbaden, Institut für Chemie und Hygiene von Professor Dr. Meincke und Genossen, März 1899.

Die quantitative Bestimmung der Essigsäure in den essigsauren Salzen des Handels und die Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure.

Von

Dr. K. R. Haberland.

Da es von grossem Werthe ist, die Mengen der in der technischen Essigsäure vorkommenden Homologen — vornehmlich Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure — zu kennen, so bedarf man einer analytischen Methode, welche den Nachweis und die Trennung dieser Säuren ermöglicht.

Die bisher bekannten Bestimmungsarten liefern nur wenig befriedigende Resultate, ich habe daher den Versuch gemacht, eine Methode auszuarbeiten, welche den oben genannten Anforderungen entspricht. Als Untersuchungsobject wurde der rohe holzessigsaure Kalk des Handels verwendet, da derselbe das Ausgangsmaterial für die Essigsäurebereitung bildet. Die Bestimmung des Gehalts an Essigsäure in diesem rohen

essigsauren Kalk geschieht nach zwei Methoden, deren Prüfung hinsichtlich ihrer Uebereinstimmung ich mir zuerst angelegen sein liess.

Der Verein für chemische Industrie lässt in Mombach die Analyse der essigsauren Kalke nach der folgenden, noch nicht veröffentlichten Methode ausführen. Man übergiesst etwa 10 *g* fein zerriebenen, ungetrockneten essigsauren Kalkes in einem weithalsigen Kölbchen von 300 *cc* Inhalt mit 50 *cc* destillirtem Wasser und fügt dem Gemisch sodann 11 *cc* Salzsäure von 1,124 specifischem Gewicht zu. Darauf wird der Kolbeninhalt über mässiger Flamme auf einem dichten Drahtnetz bei vorgelegtem Kühler erhitzt und der Inhalt so weit abdestillirt, bis der Rückstand eine syrupdicke Beschaffenheit angenommen hat und sich beim Erkalten mit einem Häutchen überzieht. Dann gibt man 50—60 *cc* lauwarmes Wasser hinzu und destillirt bis zur Trockenheit des Rückstandes. Als Vorlage benutzt man einen Messkolben von 250 *cc* Inhalt, welcher nach beendeter Destillation mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. In 50 *cc* der gut gemischten Flüssigkeit (entsprechend 2 *g* Substanz) wird der gesammte Säuregehalt (Essigsäure und Salzsäure) durch Titriren mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. Weitere 25 *cc* des Destillats werden zur Bestimmung der Salzsäure in einem 100 *cc* fassenden Messkolben mit 15 *cc* reiner ausgekochter Salpetersäure und einem Ueberschuss von $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung versetzt. Nach gutem Durchschütteln wird bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Nachdem der erhaltene Niederschlag von Chlorsilber sich vollständig abgesetzt hat, wird in 50 *cc* der klaren Flüssigkeit der Ueberschuss an Silbernitrat durch $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung unter Zugabe von Eisenammonalaun als Indicator bestimmt.

Ich verwendete zur Prüfung dieser Methode zunächst einen essigsauren Baryt, der sich nach folgender Analyse als rein erwiesen hatte:

a)	Gewicht der angewendeten, bei 100° C. getrockneten Substanz	0,8294 *g*,
	Gewicht des gefundenen $BaSO_4$	0,7554 *g*,
	Gewicht des berechneten $BaSO_4$	0,757 *g*,
b)	Gewicht des angewendeten essigsauren Baryts	9,7706 *g*.

50 *cc* des zu 250 *cc* aufgefüllten Destillats erforderten 16,26 *cc* Normalnatronlauge. 25 *cc* des Destillats verbrauchten 4,9 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Demnach verbleiben für die 250 *cc* in Summa 76,42 *cc* Normal-Natronlauge, entsprechend 4,5852 *g* CH_3COOH oder 46,93 % CH_3COOH berechnet: 47,05 % CH_3COOH.

Sodann wendete ich dieselbe Methode auf rohen essigsauren Kalk an.

Analyse No. I. Angewendete Substanz 7,3798 *g*. 50 *cc* des zu 250 *cc* aufgefüllten Destillats verbrauchten 15,19 *cc* Normalnatronlauge, 25 *cc* des Destillats erforderten 3 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Demnach verbleiben für die 250 *cc* 72,95 *cc* Normalnatronlauge. Dies entspricht 4,3770 *g* CH_3COOH oder 59,31 % CH_3COOH.

Analyse No. II. Von demselben rohen essigsauren Kalk angewendet 7,8420 g. 50 *cc* des zu 250 *cc* aufgefüllten Destillats verbrauchten 16,28 *cc* Normal-Natronlauge, 25 *cc* des Destillats erforderten 3,9 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Demnach verbleiben für die 250 *cc* in Summa 77,52 *cc* Normal-Natronlauge. Dies entspricht 4,6515 *g* CH_3COOH oder 59,33 % CH_3COOH.

Die zweite zur Bestimmung von Essigsäure im essigsauren Kalk übliche Methode ist die von R. Fresenius in dieser Zeitschrift **5**, 315 und **14**, 172 angegebene.

Nach dieser Methode wurde die Essigsäure bestimmt in folgenden Salzen:

Essigsaures Baryum.

Gewicht der angewendeten, bei 100° C. getrockneten Substanz 7,0960 *g*, Gewicht der erhaltenen Essigsäure 3,3360 *g*, entsprechend 47,01 % CH_3COOH. Berechnet 47,05 % CH_3COOH.

Roher essigsaurer Kalk des Handels.

I. Angewendete Substanz 4,5220 *g*. Das gesammte Destillat erforderte 44,80 *cc* Normal-Natronlauge, entsprechend 2,6880 *g* CH_3COOH oder 59,44 % CH_3COOH.

II. Angewendete Substanz 4,6415 *g*. Das gesammte Destillat erforderte 45,96 *cc* Normal-Natronlauge, entsprechend 2,758 *g* CH_3COOH oder 59,42 % CH_3COOH.

Nach der erst angeführten Methode betrug in demselben essigsauren Kalk der Gehalt an Essigsäure 59,31 % und 59,33 %.

Nun gehe ich zur Trennung der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure über. Von den in der Litteratur vorliegenden,

hier in Betracht kommenden Arbeiten wurde zunächst die von Dr. E. Luck in dieser Zeitschrift **10,** 184 veröffentlichte einer Prüfung unterworfen.

Der Autor bedient sich zur Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytsalze in absolutem Alkohol.

Nach Luck sollen 100 *g* absoluten Alkohols lösen:

0,0055 *g* ameisensauren Baryt,
0,0284 *g* essigsauren Baryt,
0,2610 *g* propionsauren Baryt,
1,1717 *g* buttersauren Baryt.

Setzt man die Löslichkeit des essigsauren Baryts = 1, so ist

die des ameisensauren Salzes = 0,2,
« « propionsauren « = 9,0,
« « buttersauren « = 41.

Dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit der genannten Salze liess ein annähernd befriedigendes Resultat für die Trennung und Bestimmung der Essigsäure neben ihren Homologen erwarten. Um jene Zahlen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, stellte ich mir vor allem absolut reine und wasserfreie Barytsalze dar.

Ameisensaurer Baryt.

Gewicht der angewendeten, bei 100° C. getrockneten Substanz 0,7500 *g*, Gewicht des erhaltenen $BaSO_4$ 0,7698 g, Gewicht des berechneten $BaSO_4$ 0,7698 *g*.

Essigsaurer Baryt.

Die Reinheit dieses Salzes habe ich durch die oben erwähnten Analysen bewiesen.

Propionsaurer Baryt.

Gewicht der angewendeten, bei 150—180° C. 4 Stunden im Luftstrom getrockneten Substanz . . . . . 0,5626 *g*
Gewicht des erhaltenen $BaSO_4$ . . . . 0,4626 *g*
Gewicht des berechneten $BaSO_4$ . . . . 0,463 *g*

Buttersaurer Baryt.

Gewicht der angewendeten, bei 150° C. im Luftstrom getrockneten Substanz . . . . 0,5552 *g*
Gewicht des erhaltenen $BaSO_4$ . . . . 0,4166 *g*
Gewicht des berechneten $BaSO_4$ . . . . 0,416 *g*

Die Bestimmung der Löslichkeit dieser Barytsalze in absolutem Alkohol ergab, abweichend von den Luck'schen Angaben, folgende Zahlen:

100 *g* absoluten Alkohols lösen 0,0063 *g* ameisensauren Baryt,
« « « « « 0,0385 *g* essigsauren Baryt,
« « « « « 0,0803 *g* propionsauren Baryt,
« « « « « 0,1259 *g* buttersauren Baryt.

Setzt man die Löslichkeit des essigsauren Baryts = 1,

so ist die des	Dagegen fand Luck
ameisensauren Baryts = 0,1632	0,2
propionsauren Baryts = 2,0798	9
buttersauren Baryts = 3,2608	41

Auch sonst fand ich in verschiedenen Lehrbüchern den Resultaten meiner Versuche nicht entsprechende Angaben über die Löslichkeit dieser Barytsalze.[1])

Ich versuchte nun mit Hülfe der wasserfreien Kalksalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zum Ziele zu gelangen. Dieser Versuch scheiterte aber an der Unmöglichkeit, den essigsauren Kalk wasserfrei herzustellen, da sich derselbe beim Erhitzen auf 210° C. in Aceton und kohlensauren Kalk zersetzt.

Absolut wasserfreier essigsaurer Kalk $(CH_3COO)_2Ca$ sollte nach der Rechnung enthalten 64,56 % Essigsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!>O$, entsprechend 75,95 % Essigsäure CH_3COOH.

Ich stellte mir reinen wasserhaltigen essigsauren Kalk dar, trocknete Antheile desselben bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom und bestimmte dann in den so erhaltenen Präparaten die Essigsäure nach der Methode von R. Fresenius. Ich verzichte darauf die Einzelheiten der Versuche hier mitzutheilen und stelle die Ergebnisse in nach-

---

1) In Roscoe-Schorlemmer Organ. Chemie I, S. 243 heisst es „Baryum formicicum bildet durchsichtige, rhombische Prismen, welche sich in 4 Theilen Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie, I, S. 371 berichtet, Baryum formicicum sei in absolutem Alkohol unlöslich.

Buchholz, Gmelin, Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., I, S. 634, gibt an, Baryum aceticum löse sich in 100 Theilen kalten und 67 Theilen kochenden Alkohols.

Nach Schlieper, Gmelin, Handbuch d. organ. Chemie, löst sich Baryum aceticum in absolutem Alkohol nicht.

folgender Tabelle zusammen, als Beweis für meine Angabe, dass es nicht möglich ist absolut wasserfreien essigsauren Kalk darzustellen.

1.	Essigsaurer Kalk	2	Stunden	bei	100° C.	getrocknet	ergibt	71,36%	CH_3COOH
2.	„	6	„	„	100° C.	„	„	72,09%	„
3.	„	10	„	„	100° C.	„	„	72,22%	„
4.	„	2	„	„	110° C.	„	„	72,32%	„
5.	„	4	„	„	110° C.	„	„	72,42%	„
6.	„	2	„	„	120° C.	„	„	72,72%	„
7.	„	8	„	„	120° C.	„	„	72,80%	„
8.	„	3	„	„	140° C.	„	„	72,96%	„
9.	„	8	„	„	140° C.	„	„	73,06%	„
10.	„	4	„	„	150° C.	„	„	73,10%	„
11.	„	6	„	„	150° C.	„	„	73,20%	„
12.	„	2	„	„	180° C.	„	„	73,27%	„
13.	„	4	„	„	200° C.	„	„	74,28%	„
14.	„	4	„	„	210° C.	„	„	74,03%	„
15.	„	6	„	„	230° C.	„	„	73,86%	„
16.	„	2	„	„	240–250° C.	„	„	73,20%	„

Nach Linnemann[1]) ist basisch proprionsaures Blei, das sich in kaltem Wasser leicht löst, in kochendem Wasser fast unlöslich. Da nun die Bleisalze der übrigen Säuren in kochendem Wasser leicht löslich sind, so kann man diese Eigenschaft benutzen, um vorerst die Propionsäure von den anderen zu trennen. Ein dahin zielender Versuch hatte folgendes Ergebniss:

Angewendet wurden.

0,6850 *g* ameisensaures Blei,
1,0024 *g* essigsaures Blei,
0,7768 *g* Propionsäure.

Diese Substanzen löste ich in 200 *cc* destillirten Wassers, versetzte mit 20 *g* Bleiglätte und dampfte das Gemisch unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne.

Der trockne Rückstand wurde nach dem Pulvern mit 100 *cc* Wasser von + 40° C. zerrieben und das Ganze nach einigem Stehen bei + 15° C. filtrirt. Das Filtrat wurde so lange eingedampft, bis sich eine reichliche Menge weissen pulverförmigen Salzes ausschied. Dasselbe hatte die Zusammensetzung $3\,(C_3H_5PbO_2) + 2\,(PbO)$. Dieses Salz wurde heiss abfiltrirt, getrocknet, in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure sehr schwach angesäuert, mit salpetersaurem

[1]) Annalen der Chemie **160**, 223.

Silber versetzt und so weit eingedampft, bis Krystallisation eintrat. Das auskrystallisirte propionsaure Silber betrug nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1,9081 *g*. Dies entspricht 40,71 % Propionsäure, während nach der Berechnung 40,88 % Propionsäure vorhanden sind.

Die Trennung der Buttersäure von der Essigsäure bewerkstelligte ich durch Darstellung der Amyläther der betreffenden Säuren und durch fractionirte Destillation derselben. Die Ueberführung in die Amyläther wurde nach folgender Methode quantitativ erreicht:

Angewandt wurden 0,3742 *g* essigsaures Silber.

(Die Gehaltsbestimmung desselben wurde durch Ueberführung in Chlorsilber ausgeführt. [0,2120 *g* $AgCH_3COO$ ergaben 0,1824 *g* $AgCl$.])

Ferner angewandt: 0,8174 *g* buttersaures Silber. (Bei der Gehaltsbestimmung durch Ueberführung in Chlorsilber ergaben 0,3012 *g* $AgC_4H_7O_2$ 0,2215 *g* $AgCl$.)

Beide Salze wurden in einem Kölbchen mit 50 *cc* 96 procentigem Alkohol und 10 *g* Amylchlorid $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zunächst der Alkohol, dann das überschüssige Amylchlorid bei 100° C., schliesslich zwischen 135—138° C. das Amylacetat und zwischen 175—177,5° C. das Amylbutyrat über, und zwar wurden erhalten 0,2912 *g* $C_5H_{11}C_2H_3O_2$, welches 77,83 % entspricht, 0,01 % weniger als angewandt. Ferner wurden erhalten 0,6605 *g* $C_5H_{11}C_4H_7O_2$, welches 80,81 % entspricht, 0,21 % weniger als angewendet.

Um endlich auch die Ameisensäure zu isoliren, ging ich von der Erfahrung aus, dass ameisensaures Zink in absolutem Alkohol vollständig unlöslich ist.

Gestützt auf diese Thatsache und die vorhergehenden Trennungsmethoden wurde nun schliesslich eine Trennung aller vier Säuren in folgender Weise ausgeführt:

0,2157 *g* Ameisensäure,
1,5603 « Essigsäure,
0,4211 « Propionsäure,
0,3145 « Buttersäure

wurden mit 200 *cc* Wasser übergossen, nach dem Hinzufügen von 20 *g* Bleioxyd zur Trockne verdampft, das gebildete basisch propionsaure Blei ausgefällt und das Silbersalz hergestellt.

Das Gewicht desselben betrug 1,0333 *g*, demnach stellt sich heraus ein Fehlbetrag von 0,13 % Propionsäure. Die Bleisalzlösungen der Ameisen-, Essig- und Buttersäure wurden nun mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, das gebildete schwefelsaure Blei abfiltrirt, das Filtrat mit Zinkoxyd zur Trockne verdampft und 2 Stunden bei 150° C. getrocknet. Darauf wurde das Salzgemenge mit 500 *g* absolutem Alkohol behandelt. Im Rückstand blieben das ameisensaure und das schwefelsaure Zink, welches ebenfalls in Alkohol unlöslich ist. Diese Salze wurden alsdann mit überschüssiger Phosphorsäure im Dampfstrom der Destillation unterworfen; das 500 *cc* betragende Destillat erforderte 2,34 *cc* Normalbarytwasser. Die ameisensaure Barytlösung, zur Trockne verdampft und in Baryumsulfat übergeführt ergab 0,5450 *g* $BaSO_4$. Demnach waren in dem Destillat 0,2152 *g* Ameisensäure enthalten, gegen 0,2157 *g* angewandte Säure.

Aus der alkoholischen, das essigsaure und buttersaure Zink enthaltenden Lösung wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Phosphorsäure mittelst Dampfstromes destillirt. Das Destillat wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber gesättigt und die Lösung der betreffenden Silbersalze auf dem Wasserbade eingedampft. Sehr bald schied sich eine reichliche Menge Silbersalz aus, und zwar das der Buttersäure, da letzteres bedeutend schwerer in Wasser löslich ist als dasjenige der Essigsäure.

Argentum butyricum löst sich in 260 Theilen Wasser.
Argentum aceticum « « « 100 « «

Das buttersaure Silber wurde nun abfiltrirt und nach oben angegebener Methode in den Amyläther übergeführt; es wurde erhalten:

Amylacetat 0 *g*,
Amylbutyrat 0,5638 *g*, demnach ein Fehlbetrag von 0,16 %.

Die nun allein übrig bleibende Lösung des Silberacetats wurde bis zur Krystallisation eingedampft und das abfiltrirte und über Schwefelsäure getrocknete Salz gewogen; die Menge betrug 4,3182 *g*, was einer Differenz von 0,5 % an Silbersalz entspricht.

Zum Schlusse wurde ein roher essigsaurer Kalk des Handels nach der eben ausgeführten Methode analysirt, derselbe besass eine Gesammt-Acidität von 59,43 %.

Das Gewicht der angewendeten Substanz betrug . . 6,3277 *g*
Demnach für diese Menge die Gesammt-Acidität . . 3,73509 *g*

Es wurden erhalten 0,2172 *g* propionsaures Silber = 0,0888 *g* Propionsäure, welche 2,37 % der Gesammtsäure entsprechen. Ferner ergaben sich 0,007 *g* Ameisensäure = 0,18 % der Gesammtsäure und 0,0332 *g* buttersaures Silber = 0,015 *g* Buttersäure, entsprechend 0,40 % der Gesammtsäure. Demnach wären in diesem Präparat 2,95 % für die Homologen der Essigsäure in Abrechnung zu bringen.

Die Ergebnisse meiner vorstehend mitgetheilten Untersuchungen lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die von Dr. E. Luck angegebene Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure, welche auf dem Löslichkeitsunterschied der Barytsalze jener Säuren in absolutem Alkohol beruht, ist zu verwerfen.

Auch die Angaben anderer Chemiker über die Löslichkeitsverhältnisse des ameisensauren und essigsauren Baryts sind nach meinen Ermittelungen unrichtig.

2. Die Darstellung von wasserfreiem essigsaurem Kalk konnte nicht erreicht werden, da eine Zersetzung des Salzes in kohlensauren Kalk und Aceton schon bei einer Temperatur eintrat, bei welcher das hygroskopische Wasser noch nicht vollständig entwich.

3. Die Angabe Linnemann's, dass sich die Propionsäure am besten als basisches Bleisalz abscheiden lässt, hat sich als richtig erwiesen.

4. Die Ameisensäure ist von den übrigen Säuren vermittelst der Unlöslichkeit ihres Zinksalzes in Alkohol zu trennen.

5. Buttersäure und Essigsäure lassen sich durch fractionirte Destillation ihrer Amyläther oder auf Grund der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Silbersalze trennen.

6. Die Trennung der Ameisen-, Essig-. Propion- und Buttersäure schlage ich vor nach der folgenden, im Vorstehenden bereits beschriebenen Methode zu bewerkstelligen.

Man setzt diese vier Säuren durch Phosphorsäure in Freiheit, treibt dieselben mit Wasserdampf ab und dampft das Destillat mit Bleioxyd ein. Der Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst und zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene basisch propionsaure Blei wird abfiltrirt und im Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelsäure entfernt. Die Lösung dampft man mit Zinkoxyd zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Ungelöst bleiben zurück ameisensaures und schwefelsaures Zink, welche man durch Destillation mit

Phosphorsäure trennt. Die alkoholische Lösung des essigsauren und buttersauren Zinks wird zur Trockne verdampft. Die Säuren werden vermittelst Phosphorsäure überdestillirt und durch kohlensaures Silber in ihre Silbersalze übergeführt, deren Trennung schliesslich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durchgeführt wird.

Die Benutzung der Alkaloidsuperjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide.

Von

M. Scholtz.

In den Jahrgängen 1895 und 1896 dieser Zeitschrift finden sich eine Anzahl von Abhandlungen von C. Kippenberger, welche sich mit der quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrirter Jodlösung beschäftigen.[1])

Ich wurde jüngst veranlasst, diese Methode praktisch zu erproben bin aber hierbei zu ganz anderen Resultaten gelangt wie Herr Kippenberger.

Da es sich um eine analytische Methode handelt, welche lediglich für pharmaceutische Kreise berechnet ist, so sollen meine Untersuchungen ausführlich im Archiv der Pharmacie veröffentlicht werden,[2]) doch scheint es erforderlich, die Kippenberger'schen Arbeiten auch in dieser Zeitschrift, in welcher dieselben Aufnahme gefunden haben, kurz zu besprechen.

Der Versuch, die Eigenschaft der Alkaloide, unlösliche Superjodide zu bilden, zur quantitativen Bestimmung derselben zu benutzen, ist keineswegs neu, neu aber ist die von Kippenberger gemachte Beobachtung, dass ein Molecül eines in salzsaurer Lösung angewandten Alkaloids einer jodkaliumhaltigen Jodlösung 3 Atome freies Jod entzieht, was derselbe darauf zurückführt, dass das Wasser durch Jod unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird:

$$2\,J + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2O_2.$$

Eine solche Zersetzung findet natürlich nicht statt, da sich gerade die umgekehrte Reaction mit grosser Energie vollzieht. Später vervoll-

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 294; **35**, 10 u. 422.

[2]) Diese Abhandlung ist inzwischen erschienen. **Archiv d. Pharm. 1899, S. 71.**

ständigte Kippenberger diese Gleichung durch die Annahme, dass bei Gegenwart eines salzsauren Alkaloids in der Jodlösung die folgenden Reactionen eintreten:

$$6\,J + 6\,H_2O = 6\,HJ + 3\,H_2O_2$$
$$6\,HJ + 3\,H_2O_2 = 5\,HJ + HJO_3 + 3\,H_2O$$
$$HJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 5\,KCl + HCl + 6\,J + 3\,H_2O.$$

Wie man sieht, werden nach der letzten Gleichung eben so viele Atome Jod in Freiheit gesetzt, wie nach der ersten in Reaction treten, es ist mithin unverständlich, was durch diese Zirkelreaction erklärt werden soll. Dennoch stimmen die von Kippenberger in seiner ersten Arbeit angeführten Analysenzahlen durchaus mit dem Verbrauch von 3 Atomen Jod durch 1 Molecül Alkaloid überein. Ich habe indessen bei den, genau unter den von Kippenberger innegehaltenen Bedingungen angestellten Versuchen die Erfahrung gemacht, dass von irgend einem constanten Verhältniss zwischen Jodverbrauch und Alkaloidmenge gar keine Rede sein kann, dass vielmehr der Verbrauch an Jod mit der Menge der der Alkaloidlösung zugesetzten Jodlösung beständig wächst, was in Anbetracht der Thatsache, dass die Alkaloidsuperjodide keineswegs nur die Zusammensetzung $Alk.HJ.J_2$ besitzen, sondern zuweilen einen viel höheren Jodgehalt aufweisen, gar nicht anders zu erwarten war. Als Beispiele seien hier einige Versuche mit Atropin angegeben. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass zu je 15 *cc* einer einprocentigen (salzsauren) Alkaloidlösung ein bestimmtes Volumen $^1/_{20}$ Normaljodlösung gegeben und nach kurzer Zeit von dem Superjodidniederschlage abfiltrirt wurde. Von dem Filtrat wurde sodann die Hälfte des Gesammtvolumens der Flüssigkeit zur Rücktitration mit $^1/_{20}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung benutzt. In der folgenden Tabelle zeigt die erste Spalte die angewandte Alkaloidmenge, die zweite das Volumen der zugesetzten Jodlösung und die dritte dasjenige Volumen der Jodlösung, dessen Jodgehalt durch das Alkaloid ausgefällt worden war. Die letzte Spalte gibt an, wieviel der Jodlösung hätte verbraucht werden müssen, wenn 1 Molecül Alkaloid der Jodlösung 3 Atome Jod entzogen hätte.

0,15 *g* Atropin	+ 40 *cc* Jodlösung.	Verbraucht 38,5 *cc* Jodlösung.	Theorie 31,1 *cc*,
0,15 *g* „	+ 50 *cc* „	„ 44,6 *cc* „	„ 31,1 *cc*,
0,15 *g* „	+ 60 *cc* „	„ 45,2 *cc* „	„ 31,1 *cc*.

Berechnet man aus dem verbrauchten Volumen der Jodlösung, wieviel Jod durch 1 Molecül des Alkaloids ausgefällt wird, so schwankt

die Menge desselben zwischen 3 und 6 Atomen. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den anderen Alkaloiden. Nun sagt Kippenberger freilich, man versetze die Alkaloidlösung so lange mit Jodlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Wie indessen die Versuche am Atropin zeigen, ist die Flüssigkeit auch nach Zusatz einer viel geringeren Menge Jodlösung, wie sie theoretisch erforderlich ist, schon deutlich gelb gefärbt, während ein Niederschlag in der klaren, vom Superjodid abgegossenen Flüssigkeit noch entsteht, wenn die zur Bildung des Superjodids Alk.HJ.J_2 erforderliche Jodmenge schon längst überschritten ist. Versetzt man zum Beispiel 10 *cc* einprocentiger Atropinlösung mit 30 *cc* Jodlösung, so gibt das vom Superjodid abgegossene klare Filtrat mit Jodlösung von neuem einen deutlichen Niederschlag, während schon 20,7 *cc* Jodlösung genügt hätten, um an 1 Molecül Alkaloid 3 Atome Jod abzugeben.

Später hat Kippenberger eine Modification dieser Methode vorgeschlagen, durch welche bewirkt werden soll, dass durch ein Molecül eines Alkaloids nicht mehr 3, sondern 2 Atome Jod ausgefällt werden.[1] Diese Modification beruht darauf, dass man die salzsaure Alkaloidlösung mit einer Lösung von Jodsilber-Jodkalium und dann erst mit Jodlösung versetzt. Die theoretischen Grundlagen dieser modificirten Methode sind wiederum höchst sonderbar. So sollen sich die folgenden Umsetzungen vollziehen:

$$AgJ + KJ + Alk.HCl = Alk.HJ + AgCl + KJ,$$
$$AgCl + KJ = AgJ + KCl,$$

während thatsächlich umgekehrt Chlorsilber durch Schütteln mit einer Lösung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid in Jodsilber übergeführt wird. Als Bedingung zur Erlangung übereinstimmender Resultate wird von Kippenberger noch hingestellt, dass die Jodsilber-Jodkaliumlösung stets in solcher Menge angewandt wird, dass das Silber in genauem Aequivalentverhältniss zur Salzsäure der Alkaloidlösung steht, ohne dass klar ersichtlich ist, was durch die Innehaltung dieser Bedingung erreicht werden soll. Wie indessen die Versuche zeigen, ist die Menge der Salzsäure ganz ohne Einfluss auf das Resultat, während dasselbe sehr von der Menge der zugesetzten Silberlösung abhängt. Es seien hier einige Versuche mit Morphin angeführt. Die benutzte Morphinlösung

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 454.

enthielt in 100 *cc* 1 *g* Morphin und 0,293 *g* Chlorwasserstoff, so dass 10 *cc* hiervon 2,7 *cc* der von Kippenberger vorgeschriebenen Silberlösung (1 *g* $AgNO_3$ und 10 *g* KJ gelöst in Wasser zu 20 *cc*) entsprechen.

Angewandt 10 *cc* Morphinlösung + 2,7 *cc* Silberlösung + 20 *cc* Jodlösung. Verbraucht 5 *cc*. Dieselbe Morphinlösung mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 0,120 % ergab mit demselben Volumen Silberlösung versetzt, genau dasselbe Resultat, obwohl die der Salzsäure entsprechende Menge Silberlösung hier 1,2 *cc* betragen hätte. Wurde hingegen bei dieser zweiten Bestimmung das Aequivalentverhältniss zwischen Silber und Salzsäure innegehalten, so gestaltete sich das Ergebniss folgendermaassen:

Angewandt 10 *cc* Morphinlösung + 1,2 *cc* Silberlösung + 20 *cc* Jodlösung. Verbraucht 11,9 *cc*. Derselbe Verbrauch an Jodlösung fand aber unter Anwendung derselben Menge Silberlösung (1,2 *cc*) bei der ersten Morphinlösung mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 0,293 % statt. Man sieht also, dass die Innehaltung des Aequivalentverhältnisses zwischen Silber und Salzsäure, auf welche Kippenberger so viel Gewicht legt, für deren Nothwendigkeit es aber an jeder Erklärung fehlt, ganz ohne Bedeutung ist, dass das Resultat hingegen in sehr hohem Grade von der Menge der Silberlösung abhängt, da diese, wie sich durch einen Versuch leicht feststellen lässt, einen stark lösenden Einfluss auf das Superjodid ausübt; die Superjodide in Lösung lassen sich aber mit Natriumthiosulfat ebenso titriren wie freies Jod. Uebrigens wechselt auch bei dieser Methode das Resultat ganz ebenso mit der Menge der zugesetzten Jodlösung wie bei dem zuerst besprochenen Verfahren. Auch mit der Dauer der Einwirkung der Jodlösung auf das Alkaloid wächst der Jodverbrauch.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um die Leser dieser Zeitschrift über den Werth der besprochenen analytischen Methoden aufzuklären. In Bezug auf meine übrigen Versuche, welche eine genaue Controlle der Kippenberger'schen Analysenzahlen darstellen, sowie in Bezug auf die Bedeutung der von Kippenberger später gemachten Vorbehalte muss ich auf die ausführliche Abhandlung im Archiv der Pharmacie verweisen.

Breslau, Januar 1899.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung.[1])

Von

C. Kippenberger.

Inmitten einer Studie, betitelt »Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen«[2]) machte ich auch einige Mittheilungen über die Anwendung von Jodlösung zur quantitativen Bestimmung der Alkaloidsalze, in welchen ich auf Grund experimenteller Studien die Behauptung aufstellte, dass die Superjodidverbindung der allgemeinen Formel Alk. H J . J_2 nicht nach der allgemein angenommenen Gleichung:

$$\text{Alk. H Cl} + \text{K J} + \text{x J} = \text{Alk. H J . J}_2 + \text{K Cl}$$

erfolge, sondern dass das freie Jod der Jodlösung schon zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid, unter dem Bestreben die unlösliche Superjodidverbindung desselben zu bilden, mit in Wirkung trete. An derselben Stelle wurde darauf hingewiesen, dass der Jodkaliumgehalt der angewendeten Jodlösung eine wesentliche Rolle spiele. Es machte dieser Umstand, sowie die gelegentliche Beobachtung des etwas verschiedenartigen Einflusses grösserer Mengen Säure eine separate, weit ausgedehnte experimentelle Studie des Einflusses der verschiedenartigen Jodsalze der Jodlösung einerseits, wie auch die der verschiedenartigen Säuren andererseits nothwendig, welche auch dann von mir kurz nach Erscheinen der ersten Mittheilung publicirt wurde.[3])

[1]) Der vorliegende, als Antwort auf eine von Herrn Scholtz im Archiv der Pharmacie veröffentlichte Arbeit bestimmte Artikel war der Redaction des Archivs der Pharmacie am 20. Februar d. J. mit der Bitte um Aufnahme zugesandt worden. Am 16. März d. J. wurde mir derselbe zurückgeschickt mit der Angabe, dass der Artikel für das Archiv in der vorliegenden Form ungeeignet sei, indem derselbe ohne meine in dieser Zeitschrift enthaltenen Originalarbeiten, auf welche ich fortwährend Bezug nehme, für die Leser des Archivs unverständlich sei und deshalb mit den in Aussicht gestellten neueren Versuchen eine weitere experimentelle Grundlage zu geben sei. Da ich in der vorliegenden Arbeit auf die in meiner Originalarbeit in grosser Menge enthaltenen Versuche — mehr als 200 — Bezug nehme und diese doch nicht alle mit Zahlen und den Bedingungen des Versuchs ausführlich wiedergeben kann, ausserdem keinerlei Grund habe, an der Richtigkeit der gewonnenen analytischen Zahlen zu zweifeln, so habe ich die Redaction dieser Zeitschrift um Aufnahme dieses Artikels gebeten. C. Kippenberger.

[2]) Diese Zeitschrift 1895, S. 294—346.

[3]) Diese Zeitschrift 1896, S. 10—27 und S. 422—466.

Nun hat M. Scholtz in Breslau Veranlassung genommen die Resultate meiner Studien anzugreifen.[1]) Ich wende mich zunächst zum Angriff, welcher der Theorie der Bildung der Jodverbindung zu Theil geworden ist. Dass das freie Jod der jodkaliumhaltigen Jodlösung bei der Einwirkung auf in Wasser gelöstes Alkaloidsalz bereits zur Bildung des jodwasserstoffsauren Alkaloids mit in Wirkung tritt, findet meiner Ansicht nach schon darin eine Stütze, dass ungleichmässige Mengen an Jodkalium der Jodlösung verbraucht werden. Diesbezüglich habe ich nicht weniger denn 40 Versuche durchgeführt, nämlich die Versuche: 5, 10, 15, 18, 20, 23, 25, 28, 30, 32, 36, 39, 41, 43, 50, 56, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 152, 153, 154, 157, 158, 160, 162, 163, 165, 166, 167, 170, 171, 174, 183, 184, 185 (die Versuche sind in meiner Originalarbeit der besseren Uebersicht halber numerirt worden), wobei die angewandte Menge der sauren Alkaloidlösung, die von Jod und die von Jodkalium, gelegentlich auch die von Jodwasserstoffsäure, auch die Zeitdauer der Einwirkung, genau angegeben ist. Würde die Reaction bei der Bildung der Verbindung Alk. HJ . J_2 oder bei der Bildung irgend eines höheren Perjodids, also allgemein ausgedrückt die der Formel Alk . HJ . J_x, nach der Gleichung:

$$\text{Alk. HCl} + \text{KJ} + \text{xJ} = \text{Alk. HJ} . J_x + \text{KCl}$$

sich vollziehen, so müsste ja doch glatt ein Aequivalent Jodkalium verbraucht werden; in den angeführten Versuchen verbrauchte ich hingegen je nach Wechsel in der Concentration der angewandten Lösung Jodkaliummengen, welche in molecularem Verhältnisse zum angewandten Alkaloidsalz stehen, wie ein Alkaloidsalz zu: 2,0 (fast 2); 1,0; 0,6; 1,5; 0,5; 1,5; 1,2; 2,0; 1,1; 1,8; 1,6; 3,1; 1,3; 1,8; 1,0; 1,7; 1,1; 1,2; 1,4; 1,6; 0,9; 1,0; 0,9; 1,0; 1,0; 0,9; 1,5; 1,6; 1,6; 1,0; 1,2; 2,0; 1,1; 1,8; 1,7; 1,6; 3,0; 1,6; 1,6; 1,8 an Jodkalium, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure.

Die wenigen im glatten Verhältnisse des Verbrauchs von 1,0 Jodkalium (beziehungsweise bei Chinin von 2,0) erzielten Resultate finden in meiner Originalarbeit die entsprechende Erklärung. Die Veranlassung zu dieser Reaction gibt meiner Ansicht nach das bei den verschiedenen Alkaloidsalzen in ihrer wässerigen Lösung verschiedenartig auftretende Bindungsverhältniss[2]) zwischen der Alkaloidbase und der ihr zuaddirten

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 71—80.

[2]) Im Original stets mit Spannungsverhältniss bezeichnet; ich wähle heute den Ausdruck Bindungsverhältniss, weil derselbe verständlicher, vielleicht auch correcter ist.

Säure. Es wird dies mit der erwiesenen hydrolytischen Dissociationsfähigkeit der Alkaloidsalze in Beziehung stehen. Wenn nun Jod auf die Alkaloidsalze in diesem Sinne einwirkt — zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid — so müssen nothwendiger Weise auch Wasserstoffjonen verbraucht werden, die dem Wasser entnommen werden und es ist dabei die gleichzeitige Bildung eines sauerstoffhaltigen Productes nothwendig. Die einfachste Erklärung würde die im Sinne der Einwirkung von Jod auf Alkalihydroxyd sein, wobei sich KJO, beziehungsweise KJO_3 und KJ bildet, hier also in unserem Falle Alk. HJ und HJO beziehungsweise HJO_3 entsteht. Das ist auch von mir angenommen unter der Erwägung, dass diese Reaction, da Jod mit Wasser in Wirkung tritt, unter der Zwischenbildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet. Hier liegt eine unrichtige Hypothese meinerseits vor, zu der ich durch die Analogie der sauerstoffbildenden Körper bei anderen Substanzen, wie Cyan und Wasser bei Gegenwart von Guajakharzlösung etc., angeregt worden bin. Auch liess ich mich bei dieser Annahme durch ein Experiment verleiten, das unter den Versuchsbedingungen nicht einwandsfrei ist. Da ich aber jeweilig hervorhob, dass dieses Product selbstverständlich keinen Einfluss auf das Endresultat der Operation ausübe, weil ich es eben nur als intermediäres Product annahm, indem es sofort mit ihm aequivalenten Mengen Jod in Reaction tritt, so dürfte diese unrichtige Annahme für das analytische Resultat nicht von Bedeutung sein.

Für die Annahme, dass bei der Bildung der Superjodidverbindung das freie Jod schon zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid in Wirkung zu treten vermag, sprechen aber auch die bei anderen Experimenten beobachteten Erscheinungen: Nimmt man eine wässerige Narcotinhydrochloridlösung und vermischt dieselbe mit viel Jodlösung ohne Jodkaliumgehalt, so setzt sich langsam eine braune Verbindung ab, die, nach Entfernung des in der Verbindung in lockerer Bindung befindlichen oder ihr mechanisch durch die Reaction beigemischten Jodes mittelst Jodkaliumlösung analysirt, die Verbindung $C_{22}H_{23}NO_7HJ.J_2$ oder $C_{22}H_{23}NO_7HJ.J_x$ anzeigt. Hier muss doch also das jodwasserstoffsaure Alkaloid durch die Wirkung des freien Jodes entstanden sein, mithin kann bei der Einwirkung von jodkaliumhaltiger Jodlösung die Wirkung des freien Jodes nicht als ausgeschlossen betrachtet werden und sie wird bewiesen, wenn andere analytische Daten dafür sprechen. Sodann, operirt man mit einer wasserlöslichen Base, zum Beispiel Anti-

pyrin[1]), indem man eine bestimmte Menge desselben in Wasser ohne Säurezusatz löst, nun jodkaliumhaltige Jodlösung zusetzt, von der entstehenden Jodverbindung abfiltrirt und das Filtrat mit $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung bis zur Entfärbung titrirt, so hinterbleibt eine Flüssigkeit, die nach Zusatz von Salzsäure sofort Jod ausscheidet, was schliessen lässt, dass hier H J O, beziehungsweise HJO_3 oder ein Salz davon vorlag. Zu einem derartigen Versuche wandte ich an: 10 *cc* 1 procentige Antipyrinlösung, 40 *cc* Jodlösung der Zusammensetzung 6,35 *g* Jod und 10 *g* Jodkalium zu 1 Liter Wasser, bei 60 Minuten langer Einwirkung; Verbrauch: 34,3 *cc* der Jodlösung.[2]) Wenn man zu der in diesem Experiment angewandten Antipyrinlösung 2,7 *cc* $^1/_5$ Normal-Salzsäure, entsprechend der Bildung von Neutralsalz, zusetzt, so reducirt sich diese Erscheinung merklich. Während im ersten Versuche nach Zusatz der Säure noch 1,5 *cc* Thiosulfatlösung zur Bindung des Jodes erforderlich waren, genügten im zweiten Versuche hierzu 0,7 *cc* Thiosulfatlösung. Anders aber gestaltet sich der Verbrauch an Jod, wenn man an Stelle der Salzsäure der Antipyrinlösung Jodwasserstoffsäure zusetzt; alsdann werden von der gleichen Menge Antipyrin unter Anwendung von 25 *cc* der Jodlösung nach 4 bis 13 Minuten langer Einwirkung: 20,2 bis 21,5 *cc* der Jodlösung verbraucht, entsprechend der Bindung von 2 Jod.

Die von Scholtz erhaltenen analytischen Zahlenresultate, welche von meinen Mittelzahlen aus verschiedenen Versuchen theilweise erheblich abweichen, erklären sich dadurch, dass Scholtz mit einer Jodlösung gearbeitet hat, die andere Jodkaliummengen enthielt als die von mir benutzte. Wie oben schon citirt, haben meine Versuche den verschiedenartigen Einfluss des Jodkaliums an der Hand zahlreicher Beispiele unter Zugrundelegung der angewandten Mengen der Reagentien klar gelegt; wie an einer Stelle meiner Abhandlungen erwähnt, lässt sich die Jodlösung mittelst Jodkaliums bei den Alkaloidsalzen jeweilig so einstellen, dass bei der Reaction 3 Jod verbraucht werden und das ist — wie von mir gelegentlich in meiner Originalarbeit angegeben — auch bei meinen ersten Versuchen geschehen. Diese Versuche waren eben Grund legend und hatten den Zweck, zu zeigen, dass — entgegengesetzt der früheren An-

[1]) Ich wähle ein Nichtalkaloid, weil ich mit wasserlöslichen Alkaloidbasen in diesem Sinne experimentell nicht gearbeitet habe.

[2]) Siehe hierzu diese Zeitschrift 1896, S. 663 u. 664.

nahme anderer Chemiker und entgegengesetzt der früheren Berechnung bei Analysen — nicht glatt 2 Jod zur Superjodidverbindung verbraucht werden. Die verschiedenartigsten Verhältnisse, welche bei wechselndem Gehalt der Jodlösung an Jodkalium hierbei auftreten, sind von mir speciell durch die Versuche 1—79 ersichtlich gemacht, aber auch in den Versuchen 80—203 finden sich unter genauer Angabe der Concentration der Reagentien und der Zeitdauer der gegenseitigen Einwirkung viele Beispiele, welche hierauf directen Bezug haben [1]). Fand ich doch zum Beispiel für Narcotin einen Verbrauch an Jod, der je nach dem Jodkaliumgehalt der Lösung wechselte zwischen Verhältnissen, deren moleculare Zahlen sich verhalten wie 1 Alkaloid zu 4,5—2,3 Jod. Ob diese Verbindungen als höhere Perjodide [2]) anzusehen sind oder als Superjodide, denen sich durch die Reaction Jod mechanisch beigemengt hat, lasse ich dahin gestellt sein; jedenfalls lässt sich denselben durch Jodkalium noch Jod entziehen.

Aehnlich wie Prescott und Gordin neuerdings die höheren Perjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide unter gewissen Versuchsbedingungen, die den meinigen entgegengesetzt sind, benutzen [3]), so lassen sich auch niedere Jodide gleichmässiger Zusammensetzung herstellen. Wenn Scholtz die Existenz des Atropinsuperjodids der Formel $C_{17}H_{23}NO_3HJ.J_2$ bezweifelt, so muss ich auf die Litteratur hinweisen, in welcher diese Verbindung von Jörgensen beschrieben ist. [4]) Nach welcher Methode die Verbindung in diesem Falle erzielt wurde, ist mir gleichgültig; es genügt, dass sie existirt und dass mir das Experiment zeigt, dass auch niedrigere Verbindungen des Atropins als die der Formel $C_{17}H_{23}NO_3HJ.J_4$ entsprechende, die quantitative Abscheidung

[1]) Es fällt daher auch auf, dass Scholtz den Mehrverbrauch an Jod bei Anwendung von viel überschüssiger Jodlösung in seiner Kritik stets hervorhebt und dafür analytische Belege bringt; derartige analytische Belege sind von mir in grosser Anzahl in meinen Originalarbeiten bereits gegeben worden.

[2]) Auf derartige in der Litteratur beschriebene Perjodide habe ich in meiner Originalarbeit hingewiesen.

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 329—339 und 716—728; nach Chem. Centralblatt 1898, II, 113, 512 und 861.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 329; nach Beilstein's **Handbuch** 1897, III, 784.

des Atropins aus Lösungen der Salze desselben mittelst Jodkaliums oder jodwasserstoffsäurehaltiger Jodlösung bewirken.[1])

Wenn man eine Kritik übt, so pflegt es Sitte zu sein, die gesammten über die zu kritisirende Materie gegebenen Veröffentlichungen des Autors zu beachten. Das ist in ungezwungener Weise zum Beispiel auch von A. Seyda gelegentlich der an der Hand zahlreicher interessanter Fälle der Praxis gegebenen kritischen Besprechung der Brauchbarkeit einer ganzen Serie meiner in der gerichtlichen Chemie eingeführten Methoden bei der Jodlösung zur Titration der Alkaloidsalze geschehen.[2]) Ueber die Brauchbarkeit der Jodlösung zur Alkaloidbestimmung kann aus Seyda's Versuchen kein bestimmter Schluss gezogen werden, da gerade diese eine Methode etwas stiefmütterlich behandelt wurde; hingegen geht aus der Erörterung deutlich hervor, dass Seyda, mit dem ich damals weder mündlich noch brieflich in Verbindung getreten war, mich vollständig verstanden hat. Freilich muss ich betonen, dass meine inmitten einer anderen Arbeit gegebene Mittheilung absolut unvollständig war, deshalb entstand auch die separate Publication dieser umfangreichen Arbeit, umfassend 66 Druckseiten mit 231 experimentellen Versuchen, die Scholtz unbeachtet gelassen. Ich hätte am Schlusse meiner ersten Mittheilung in directen Worten auf das separate Erscheinen der mit vielen experimentellen und theoretischen Erörterungen begleiteten separaten Publication aufmerksam machen sollen; dies ist aus hier nicht zu erörternden Gründen unterblieben.

Der von mir gegebene Schlusssatz meiner Studie über die Einwirkung von Jodlösung auf Alkaloidsalze behufs titrimetrischer Bestimmung der letzteren sagt aus: »dass die Alkaloide in wässriger Flüssigkeit mit wässriger Jodlösung irgend welcher Concentration titrimetrisch nur dann mit Sicherheit bestimmt werden können, wenn die Jodlösung jeweilig gegen eine analoge aus abgewogenen Mengen Alkaloidsalz hergestellte wässrige Lösung eingestellt ist.«[3]), da die Angabe anderer Chemiker, welche sich auf den Verbrauch von 2 Jod für 1 Molecül Alkaloidsalz aussprechen, experimentell nicht zu erreichen ist.

[1]) Die geringe allgemeine Löslichkeit des Atropinperjodids in Wasser, auf die ich in meinen Originalarbeiten hingewiesen habe, muss dabei selbstredend beachtet werden.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 1898, S. 699—715; 721—747 und 762—769 siehe speciell S. 746 u. 747.

[3]) Diese Zeitschrift 1896, S. 463.

An diesem Schlusssatz halte ich selbstredend auch heute noch fest und es haben mir einige vor circa einem Jahre angestellte erneute Versuche die Brauchbarkeit namentlich bei einzelnen Alkaloiden von Neuem bestätigt.

Was nun endlich die Anwendung der Jodsilber-Jodkaliumlösung anbetrifft, so habe ich neben der theoretischen Erörterung 19 Versuche angegeben, in welchen der Einfluss der Gegenwart von zuviel Jodsilber einerseits und die von zuviel Jodlösung andererseits durch die ungenauen Resultate illustrirt wird. Wenn nun bei einzelnen Versuchen des Herrn Scholtz, in welchen andere Mengen Jod verbraucht wurden als solche, die der glatten Superjodidverbindung entsprechen, trotzdem unter den vorgeschriebenen Bedingungen in der quantitativen Anwendung der Reagentien gearbeitet wurde, so nehme ich nicht an, dass diese Resultate durch die lösende Einwirkung des Jodsilbers hervorgerufen worden sind — wie dies von Scholtz geschehen — sondern ich habe Grund zu vermuthen, dass diese wohl durch Bildung von unlöslichen Doppelverbindungen des Alkaloidsalzes mit Jodsilber, beziehungsweise Chlorsilber eingetreten sind. Derartige Doppelverbindungen bilden sich bei einzelnen Alkaloiden nach längerem Contact der Jodsilberlösung mit dem Alkaloidsalz und auf eine derartige Einwirkung des Silbersalzes ist — ich erwähne dies, um Vorurtheilen vorzubeugen — auch bereits in meiner Originalarbeit hingewiesen.[1]) Durch die von Scholtz erhaltenen Resultate sehe ich mich indessen veranlasst, dieser Frage experimentell näher zu treten und werde darüber später berichten. Dabei soll auch die Anwendung der jodkaliumhaltigen Jodlösung bei einzelnen Alkaloiden unter anderen Bedingungen als den in meinen früheren Publicationen und im Vergleiche mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten publicirt werden, um die bedingungsweise Brauchbarkeit zu erläutern.

Alle, welche sich sachlich und persönlich für diese Controverse interessiren, bitte ich, meine Originalarbeiten durchsehen zu wollen, deren Einzelheiten hier zu recapituliren zu weit führen würde.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1896, S. 456.

Neuerungen an Laboratoriumsgeräthschaften.

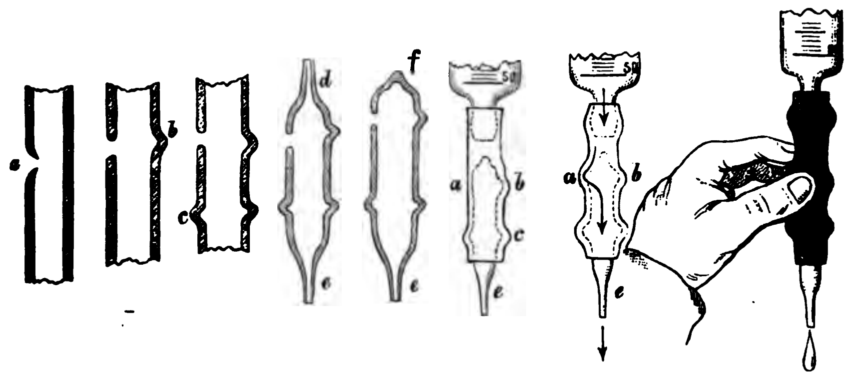
Von

A. Gawalowski.

Einen sehr exact functionirenden Bürettenablauf stellt man sich folgendermaassen her:

Man erweicht eine Glasröhre bei a, Figur 16, mittelst Löthrohrflamme und stösst an dieser Stelle mit einem Eisendorn ein Loch nach

Fig. 16.

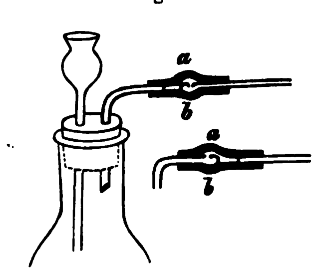


Innen. Sodann lässt man abkühlen, erweicht nun an der a entgegengesetzten Stelle, bei b, das Rohr abermals mittelst der Löthrohrflamme und drückt mittelst des Stiftes durch a gegen b eine Ausbuchtung von Innen nach Aussen, ohne jedoch gänzlich durchzustossen. Hierauf staucht man das Rohr bei c, zieht beiderseits in Spitzen d und e aus, schmilzt d ab und rund (f) und verbindet mittelst Gummischlauchs mit der Bürette. Die Nabe b dient dazu, jedesmal sofort den gegenüber liegenden Ort von a zu finden. Quetscht man den Schlauch bei a b in der Richtung gegen a zusammen, so tropft oder fliesst die Messflüssigkeit, je nach Bedarf, bei e aus. Diese Construction ist an und für sich, im Principe, alt und wurde bereits von Mohr als Glasklemme angewendet und später von Leybold verbessert, hat aber in obiger Form vor beiden älteren Constructionen mehrere Vortheile:

1) Findet man in Folge der Nabe b jedesmal sofort den richtigen Ort, wo man quetschen muss, was ein Vortheil gegen Leybold's Construction ist;

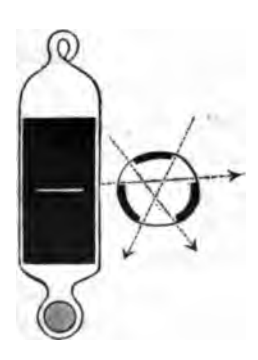
2) bleibt die Communicationsöffnung a immer am selben Orte, weil die Stauchstelle c eine Verrückung der Röhre im Schlauch unmöglich macht (Vortheil gegenüber Leybold und auch Mohr, bei welch letzterer Construction das als Sperrvorrichtung dienende Glassphäroid, besonders in alkalischen Lösungen sehr leicht auf- oder abgleitet). Der Apparat kann von Jedermann selbst hergestellt und in dieser Construction auch als Sperrventil für durchgehende Gasleitungen benutzt werden, in welchem Fall selbstredend keine Spitzen de ausgezogen werden, wie Figur 17 versinnlicht.

Fig. 17.



Man kann das Ventilröhrchen nach Belieben an dem Entwickler anbringen, oder das Weiterleitungsrohr mit der Oeffnung a und Nabe b versehen. In beiden Fällen ist der Weg bei ruhendem Schlauch gesperrt, bei zusammengequetschtem Schlauch dagegen geöffnet.

Fig. 18.

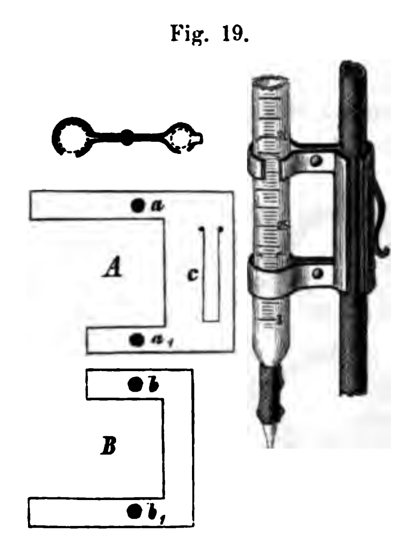


Einen guten Bürettenschwimmer stellt man sich aus einem dünnwandigen Glasrohr in der in Figur 18 versinnlichten Weise her, indem man in den Erdmann'schen Schwimmer — der jedoch keine Diamantstrichmarke hat — ein sehr dünnes Aluminiumröllchen, welches drei Horizontalschlitze oder eine durchlocht punktirte Linie hat, einschmilzt. Auf diese Art wird immer ein Durchsehen durch die Schlitzöffnungen oder durch die perforirte Horizontallinie und ausserdem ein sehr scharfes Ablesen ermöglicht. Statt Aluminium kann man eine Glanzpapierrolle, auf welcher die Linien oder Punkte weiss gezeichnet

sind, einschmelzen, doch ist in diesem Falle die Durchsicht unmöglich, wenn man nicht die Marke in das Papier einschlitzt oder dasselbe perforirt.

Als Bürettenhalter leistet die in Figur 19 abgebildete Vorrichtung gute Dienste, sie functionirt ohne irgend welche Schrauben und kann in Eigenregie aus zwei Stückchen Blech hergestellt werden.

Fig. 19.



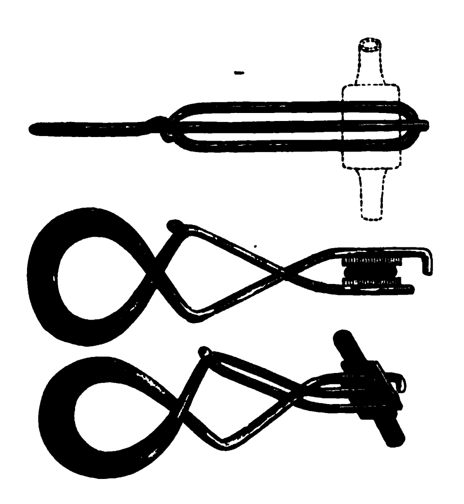
Aus Messing- oder Argentanblech schneidet man die Stücke A und B aus; schlägt bei a und b, sowie bei a_1 und b_1 correspondirende Löcher ein und bei c eine Metallzunge heraus, biegt die Theile, wie in der Abbildung Figur 19 ersichtlich, legt A auf B und vernietet bei a und b, sowie bei a_1 und b_1 oder löthet auf einander. Endlich wird die Zunge federnd ausgebogen.

Die Bürette wird einfach eingeschoben, gleitet leicht und bleibt doch in jeder Höhe fixirt. Ebenso gleitet die federnde Rohrhülse an einem Filtergestellstab etc. leicht und doch fixirend. Die Klammertheile können zum besseren Schutz der Bürette innen mit Tuch belegt werden.

Eine Quetschhahnklemme für horizontale und schräge Leitungen, welche abnehmbar und wieder aufzusetzen ist, ohne dass die Leitung auseinander genommen werden müsste, wird aus hartem ungeglühtem Messingdraht, wie aus Figur 20 ersichtlich, hergestellt und

eventuell mit aufgelötheten Druckblättchen versehen. Diese Klemme ist besonders für Leitung des Stickoxydgases bei der Salpetersäurebestimmung mittelst des Schlösing-Schulze'schen Apparates bequemer als andere Constructionen mit Stellschrauben etc.

Fig. 20.



Zur Erzeugung von sterilisirtem destillirtem Wasser habe ich einen Apparat construirt, welcher in Figur 21 durch einen Typus für Massenbedarf und in Figur 22 durch einen solchen für Kleinbedarf versinnlicht ist.

Der Wasserdampf passirt bei dem grossen Apparat Figur 21 zuerst nochmals den Sudraum und nachher eine aufwärts gerichtete Schlange, welche durch die von der Blasenfeuerung abgehenden Rauchgase überhitzt wird. Auf diese Weise wird er sterilisirt und gelangt dann erst in die Condensation (Kühlvorrichtung), welche in der Zeichnung absichtlich weggeblieben ist, um an Illustrationsraum zu sparen und auch aus dem Grunde, weil jede beliebige Kühlungsconstruction (Mantelkühler, Schlangenkühler, Kugelkühler, Beckenkühler) angewendet werden kann.

Beim kleinen Glasapparat Figur 22 ist die Anordnung aus der Zeichnung ersichtlich. A Blase, B Heissluftbad, C Kühlung.

Fig. 21.

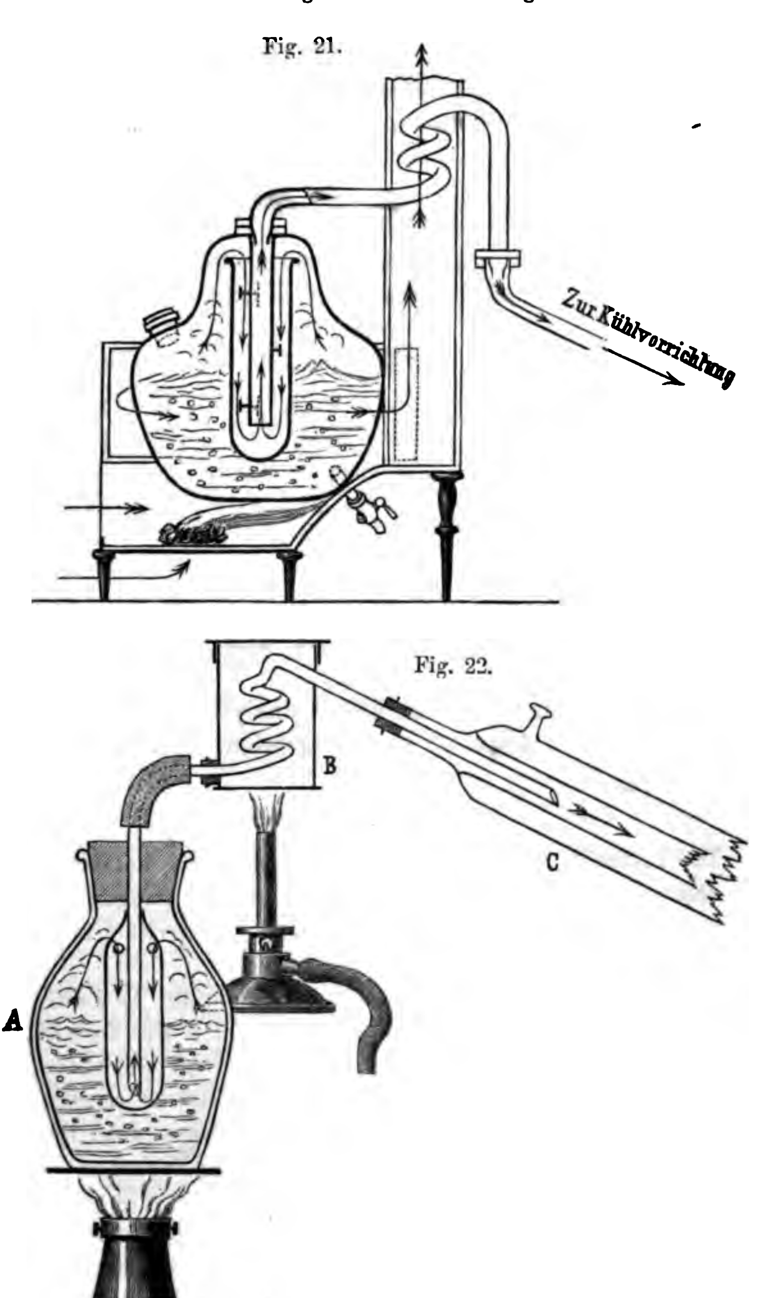


Fig. 22.

Derartig hergestelltes destillirtes Wasser ist total sterilisirt und demnach insbesondere für Herstellung von Präparaten und zur Benutzung bei bakteriologischen Untersuchungen vorzüglich geeignet.

Raitz bei Brünn.

Die maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.

Von

Dr. W. Feit.

Unter der gleichen Ueberschrift findet sich in Heft 12, Bd. **37**, S. 748 dieser Zeitschrift eine Arbeit von C. Reichard. Ich bemerke dazu, dass die dort beschriebene Methode der Quecksilberbestimmung von mir schon in dieser Zeitschrift **28**, 314—322 (1889) veröffentlicht worden ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Die Versuche über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen haben R. Přibram und C. Glücksmann[1]) fortgesetzt, ich verfehle nicht hiermit auf die Originalarbeiten zu verweisen.[2])

Einen neuen Beitrag zur Spectralanalyse bringt A. de Gramont[3]) als Fortsetzung seiner früheren Arbeiten.[4]) Der Verfasser hat Versuche angestellt die Spectren des Kohlenstoffs mit Hülfe des elektrischen Stromes mit Carbonaten auf einfache Weise zu erzeugen und gefunden, dass dies leicht bewerkstelligt werden kann, wenn man sehr hohe Potentialdifferenzen anwendet. Um sehr kurze Funken zu erhalten

---

1) Monatshefte f. Chemie **9**, 122, 161 u. 171.

2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 68.

3) Comptes rendus **125**, 172 u. 238; vom Verfasser eingesandt.

4) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 551 u. **36**, 282.

und um dadurch die Spectren der Luft möglichst zu eliminiren, hat de Grammont in den elektrischen Strom einen Apparat eingeschaltet, der es ermöglicht die Stärke und Zahl der Entladungen in zweckmässigster Weise zu regeln. Bezüglich der Einzelheiten der Arbeit verweise ich auf die zwei vorliegenden Originale.

Ueber eine absolute Bestimmung der Ausdehnung des Wassers haben M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst[1]) eine eingehende Arbeit veröffentlicht.

Die Verfasser haben die bisher nur bei dem Quecksilber benutzte Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen durch Messung der Höhe der Flüssigkeitssäulen in communicirenden Röhren auch auf das Wasser angewandt. Diese Methode ermöglicht es jede Correctur für die Ausdehnung des Gefässes zu umgehen. Ich muss hinsichtlich der Einzelheiten der Untersuchung auf das Original verweisen und lasse nur die Ergebnisse der Untersuchung folgen:

t	[2]) ε	v
$t = 0^0$	$\varepsilon = 0{,}9998679$	$v = 1{,}0001321$
3,98	1,0000000	1,0000000
10	0,9997272	1,0002728
15	0,9991263	1,0008745
20	0,9982298	1,0017733
25	0,9970714	1,0029372
30	0,9956732	1,0033456
35	0,9940576	1,0059779
40	0,9922417	1,0078190

Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen und über Zersetzung des Wassers durch Chromoxydulsalze berichtet M. Berthelot[3]).

Der Verfasser streift kurz die verschiedenen Methoden der Sauerstoffbestimmung und wendet sich dann speciell derjenigen durch Absorption mittelst Chromoxydulsalzen zu.

Chromchlorür geht unter Sauerstoffeinwirkung in neutraler Lösung in Chromoxychlorid über und gibt, nach Recoura, eine Wärmeentwicklung von 100,4 Calorien, eine Energieentwicklung, wie sie selbst bei der Bildung von Wasser aus seinen Componenten (= 69 Calorien) nicht vorhanden ist.

---

1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **60**, 340.

2) ε = specifisches Gewicht bezogen auf 3,98°.

3) Annales de Chimie et de Physique [7. Serie] **15**, 289.

Recoura fand jedoch, dass trotz dieser Unterschiede Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird, und Berthelot bestätigt nun diese Resultate. In saurer Lösung findet Wasserstoffentwicklung statt, und zwar um so stärker, je stärker die Säure ist, worauf man also bei Sauerstoffbestimmungen Rücksicht zu nehmen hat, so dass man am zweckmässigsten in neutraler Lösung arbeitet. Da Chromchlorür nun aber schwer ganz frei von Säure zu erhalten ist und ferner noch die Eigenschaft besitzt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu reduciren, so ist es nicht als einwandfreies Absorptionsmittel zu bezeichnen und kann auch nicht gut zur Entfernung des Sauerstoffs aus Gasen zu deren Reindarstellung Verwendung finden, weil das Gas eventuell durch Wasserstoff verunreinigt würde. Kohlensäure und Kohlenoxyd werden nach Berthelot durch Chromoxydulsalze nicht alterirt.

Einen weiteren Beitrag zur Gasanalyse bringt Berthelot[1]) in einem Artikel über die Absorption des Sauerstoffs durch Kaliumpyrogallat und andere pyrogallussaure Salze. Der Verfasser stellte Versuche sowohl mit verdünnten als auch mit concentrirten Lösungen an und liess dieselben mit überschüssigem Sauerstoff oder mit nicht genügenden Mengen Sauerstoff kürzere oder längere Zeit bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur in Berührung um festzustellen:

1. wie weit sich die Bildung von Kohlenoxyd vermeiden lässt, und
2. um zu untersuchen, welche Oxydationsproducte entstehen.

Es wurde eine Pyrogallollösung benutzt, welche 1 Molecül in 400 *cc*, und eine Kalihydratlösung, welche 9 Aequivalente im Liter enthielt. Wurden von jeder dieser Lösungen 5 *cc* zu 500 *cc* Sauerstoff gebracht, so war zu beobachten, dass nach kurzer Zeit $^4/_5$ des Sauerstoffs absorbirt waren, dann allmählich eine Verlangsamung der Reaction eintrat, die nach etwa einer Woche beendet war. Aus dem verbrauchten Sauerstoff berechneten sich ziemlich genau 3 Atome für ein Molecül Pyrogallol, das gebildete Kohlenoxyd betrug 1,32 Hundertstel Volumen des verbrauchten Sauerstoffs. Ein Versuch mit langsamerer Sauerstoffzuführung ergab ziemlich dasselbe Resultat, ebenso ein bei höherer Temperatur ausgeführter und ein solcher, bei dem die concentrirte Lösung von Pyrogallol, sowie das Verhältniss der gelösten Körper zwar

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique [7. Serie] **15**, **294**.

beibehalten wurde, die Kalihydratlösung jedoch eine 9-fache Verdünnung erhielt.

Bei 4-facher Verdünnung der Lösungen war das Endresultat ebenfalls ziemlich dasselbe, der Verbrauch an Sauerstoff etwas höher, die Bildung von Kohlenoxyd gleichfalls gestiegen. Wurde der Kalihydratgehalt so herabgemindert, dass auf 1 Molecül Pyrogallol $^1/_2$ Aequivalent KOH kam, so stieg die Bildung des Kohlenoxyds auf 3,66 Hundertstel Volumen des absorbirten Sauerstoffs.

Die weiteren Versuche Berthelot's mit ungenügenden Mengen Sauerstoff zeigen, dass die Bildung des Kohlenoxyds in einer die Analyse beeinflussenden Menge erst dann auftritt, wenn der Ueberschuss an Pyrogallol kleiner wird. Um daher bei Sauerstoffbestimmungen richtige Resultate zu erhalten, schlägt der Verfasser vor eine Pyrogallolmenge zu verwenden, die das 90-fache des vorhandenen Volumens Sauerstoff absorbiren kann, und eine sehr concentrirte Kalihydratlösung zu benutzen, oder sogar kleine Stückchen festes Hydrat, die vorher, zur Entfernung anhaftender Gastheilchen, kurz in Wasser getaucht werden, auf geeignete Weise in den Absorptionsraum zu schieben.

Eben so leicht wie pyrogallussaures Kalium absorbirt das Natriumsalz des Pyrogallols Sauerstoff, das Baryumsalz absorbirt langsamer und unvollständiger, während das Ammoniumsalz noch viel schneller Sauerstoff aufnimmt wie das Kaliumsalz.

Was die Oxydationsproducte betrifft, so hat Berthelot dieselben eingehendster Untersuchung unterworfen. Ausser Kohlensäure, die vielleicht zum Theil in lockerer Form gebunden ist, Wasser und geringen Mengen von Kohlenoxyd, sowie Spuren von Ameisensäure entstehen höhermoleculare Verbindungen, deren Constitution der Verfasser jedoch nicht feststellen konnte. Purpurogallin entsteht nicht.

Eine Quecksilberluftpumpe ohne Hähne beschreibt H. Henriet[1]). Der Verfasser hat das Pumpengefäss mit zwei Capillarröhren versehen, von denen eine unten am Pumpengefäss angeschmolzen ist. Dieselbe führt etwa 1 *m* aufwärts, wieder ebensoviel abwärts und dann mit ihrem horizontalen äusseren Ende zur Verbindung mit dem zu evacuirenden Gefässe. An der rechtwinkligen unteren Biegung sind zwei abwärts gehende Röhren angesetzt, welche unten in ein Quecksilbergefäss einmünden. Das eine Rohr dient als Barometerrohr

---

1) Comptes rendus **125**, 22.

und ist graduirt, das andere Rohr ist mit einem Gummischlauch verbunden, der in das Quecksilber taucht aber auch zum Beginn des Evacuirens mit einer Wasserluftpumpe verbunden werden kann.

Das zweite Capillarrohr ist am oberen Ende des Pumpengefässes angeschmolzen, dann abwärts gebogen und taucht mit dem unteren Ende in ein Quecksilbergefäss.

Durch Heben eines mit dem Pumpengefäss verbundenen Quecksilberreservoirs wird Luft durch das oben angeschmolzene Rohr fortgeschafft, während gleichzeitig durch das eindringende Quecksilber die Oeffnung des zweiten unteren Rohres verschlossen, respective die Verbindung mit dem auszupumpenden Gefäss unterbrochen wird.

Gegen die eben beschriebene Pumpe wendet sich Chabaud[1]) indem er hervorhebt, dass die Constructionen ohne Hahn durchaus nicht neu seien, dass ihre Zerbrechlichkeit aber immer die gleiche bleibt. Chabaud empfiehlt eine von ihm construirte, sehr niedrig gebaute Pumpe mit Hahn. Ein Hineinschleudern des Quecksilbers in das Röhrensystem soll ganz ausgeschlossen sein.

Vergleichung von Stab- und Einschlussthermometern aus gleichen Glassorten haben E. Gumlich und K. Scheel[2]) ausgeführt um festzustellen, ob die Annahme richtig sei, dass verschiedene Typen von Thermometern aus derselben Glassorte keine Verschiedenheit ihrer Angaben zeigen.

Es wurden Thermometer der Jenaer Glassorten 16III und 59III benutzt. Die erzielten Mittelwerthe lassen bei Glas 16III einen systematischen Gang mit Sicherheit nicht erkennen; auch die absolute Grösse der Abweichungen zwischen den Stab- und Einschlussthermometern überschreitet, mit Ausnahme der Beobachtung bei 30^{0}, nicht den zu erwartenden Betrag. Bei den Thermometern aus Glas 59III scheint dagegen ein systematischer Gang in den Differenzen zwischen Stab- und Einschlussthermometern deutlich erkennbar.

Eine Pipette, speciell zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Oelen und von Glycerin, beschreibt W. F. Keating Stock[3]). Dieselbe hat die Form einer Vollpipette, fasst 10 *cc* und ist an ihrem erweiterten Theil platt gedrückt, um sie bequem auf die Wage legen zu können. Die Enden sind durch Kappen verschliessbar.

---

[1]) Comptes rendus **125**, 101.

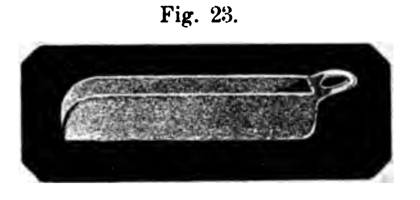
[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **17**, 353.

[3]) The Analyst **22**, 85.

Zur Füllung der Pipette bringt man die Flüssigkeit vorher auf die gewünschte Temperatur. Der Verfasser glaubt, dass bei schnellem Pipettiren eine Temperaturveränderung von solcher Grösse, dass sie das Resultat beeinflussen könnte, ausgeschlossen sei.

Zum Abwiegen bestimmter Gewichtsmengen von Fett, wie es zum Beispiel bei der Untersuchung von Butter nach Reichert nöthig ist, benutzt Ch. E. Cassal[1]) das in Fig. 23 abgebildete Schiffchen. Dasselbe wird durch ein ganz gleiches Schiffchen oder durch ein anderes Gegengewicht tarirt. Nachdem 2,5 *g* abgewogen sind, schiebt man es mittelst eines Glasstabes in das zur Verseifung schon vorbereitete Kölbchen und erhitzt den Alkohol zum Sieden, um das Fett zu lösen.

Fig. 23.



Einen Heisswassertrockenschrank für Temperaturen über 100° C. beschreibt F. Gantter[2]). In Fig. 24 ist der Apparat dargestellt. Er besteht aus dem doppelwandigen Kasten A mit dem Aufsatz B. Dieser ist durch das seitliche Röhrchen b mit einem Quecksilbermanometer verbunden und besitzt einen Hahn a, der den Abschluss des Trockenschrankes ermöglicht.

Fig. 24.

Temperaturen von 100° und darüber erzielt Gantter nach bekanntem Princip in der Weise, dass der Apparat, nachdem er mit Wasser bis zum Auslaufen bei c gefüllt ist, bei geschlossenen Hähnen a und c angeheizt wird. Durch Reguliren der Flammen lässt sich ein bestimmter Druck, respective eine an dem Thermometer abzulesende gewünschte Temperatur erreichen.

Um Kesselsteinbildung zu verhüten, füllt der Verfasser den Trockenkasten mit destillirtem Wasser. Die Temperatur des Wassers kann man mit der Vorrichtung sehr leicht bis auf 110° und noch höher steigern, und bei guter Regulirung der Flammen bleiben die Temperaturen auch constant.

---

1) The Analyst **22**, 113.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**. 154.

Einen weiteren Vortheil besitzt der Apparat noch darin, dass man nie Wasser nachzufüllen hat.

Eine Hülfseinrichtung für die Erzeugung eines constant temperirten Warmwasserstromes beschreibt C. Pulfrich[1]). Die Vorrichtung ist für des Verfassers Neuconstruction eines Refractometers und für einige neue Formen des Abbe'schen Refractometers bestimmt, kann vielleicht aber auch für gleichmässige Erwärmung von Präparaten unter dem Mikroskop Verwendung finden. Es können Temperaturen von derjenigen des Leitungswassers bis zu 75° erzielt werden. Eine etwa $3^1/_2$ *m* lange Kupferrohrspirale ist um einen unten geschlossenen verticalen Metallcylinder geführt und von einem etwas weiteren Metallcylinder umschlossen. Durch einen Gas-, Spiritus- oder Petroleumbrenner, der unter dem Boden des inneren Cylinders angebracht ist, wird die Erwärmung des die Spirale enthaltenden Mantelraumes bewirkt. Das obere Ende des Apparates trägt ein grobes Drahtsieb, das zum Vorwärmen von Untersuchungsobjecten dienen kann. Durch die Spirale wird ein mittelst eines Wasserdruckregulators gleichmässig gehaltener Wasserstrom geleitet. Die Schwankungen der Temperatur betragen innerhalb einer Stunde nicht mehr als 1—2 Zehntel-Grade.

Einen neuen Tiegel, „Rohrtiegel“, beschreibt E. Murmann[2]) in zwei Formen. Sie sind beide Modificationen des Goochtiegels. Während aber dieser durch den Siebboden unten abgeschlossen wird, bildet bei dem Murmann'schen Rohrtiegel der Siebboden einen festen Horizontalboden in einem Porzellantrichterrohr, dessen enges Rohr entweder gerade vertical abwärts geht oder ⅃förmig gebogen ist.

Die Rohrtiegel können somit direct in den Stopfen einer Filtrirflasche gesteckt werden.

Auf den Siebboden des Tiegels breitet man vor dem Filtriren eine Asbestschicht aus und legt darauf die etwas kleinere, zum Tiegel gehörende Siebplatte. Dadurch dass Murmann den Tiegel mit einem Rohr versehen hat, kann man nach dem Trocknen der Niederschläge durch dasselbe bequem einen Gasstrom leiten und eventuell auch ein passendes Erhitzen bei bedecktem Apparat vornehmen.

Die Vorrichtung wurde mit Erfolg bei der Bestimmung von Baryum- und Bleisulfat, bei Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Chlorsilber, bei den

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 49.
2) Monatshefte f. Chemie **19**, 403.

Oxyden des Eisens, Nickels, Kobalts, Aluminiums, Mangans, Zinns, bei Wolframsäure und bei Zink- und Mangansulfür verwendet.

Zur Erzeugung gelben Lichts für Saccharimeter empfiehlt F. Dupont[1]) ein geschmolzenes Gemenge von etwa molecularen Quantitäten Kochsalz und dreibasisch phosphorsaurem Natron.

Die Mischung soll den Vorzug haben, dass sie das lästige Decrepitiren des Kochsalzes nicht besitzt, und dass ferner eine beständigere und klarere Flamme erzielt wird.

Einen Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke hat C. Pulfrich[2]) construirt. Ueber dem Brenner befindet sich eine durch drei Arme getragene runde Asbestscheibe mit drei entsprechend angeordneten, kreisförmigen, respective elliptischen Oeffnungen. Um diese herum wird, nach Professor Reed, am besten Natriumnitrat, weil dieses nicht decrepitirt, oder noch besser wegen seiner hohen Lichtintensität Natriumbromid angehäuft, und eine der Oeffnungen so über den Brenner gebracht, dass die Flamme direct durch die Oeffnung hindurch brennt. Hierbei wird das Natriumsalz zum Schmelzen gebracht.

Dadurch, dass der Flammenkegel ringsum mit dem Natriumsalz in Berührung kommt, wird eine hohe Leuchtkraft erzielt, die auch, weil ziemlich viel Salz verwendet wird, länger anhält wie bei den gewöhnlichen Einrichtungen.

Kleinere Mittheilungen aus der Praxis macht R. Hefelmann[3]). Als Zugschützer an Heizgestellen schlägt der Verfasser vor, das Heizgestell von oben her bis zur halben Höhe herab an einer oder an zwei Seiten mit einem Schirm aus gewöhnlichem Drahtnetz zu versehen. Dieser Zugschützer soll sich auch in stark ventilirten Räumen gut bewährt haben und kann zum Beispiel speciell bei dem Bunsen'schen Chlordestillationsapparat zur jodometrischen Bestimmung der Superoxyde, Hypochlorite und Chromate zweckmässig Verwendung finden.

Zur Desodorisirung der Ablaugen von Schwefelwasserstoffapparaten empfiehlt Hefelmann den Apparat unter einem Abzug in einen Topf mit Chlorkalklösung zu entleeren.

---

1) Revue de la Chim. analyt. appl. **5** [10], S. 186; durch The Analyst **22**, 278.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 52.
3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 451.

Zur Titerstellung, sowie zur Bestimmung kaustischer und kohlensaurer Alkalien empfiehlt E. Riegler[1]) die bereits früher[2]) von ihm zur Titerstellung der Thiosulfatlösung vorgeschlagene Jodsäure.

Um zum Beispiel eine $^1/_{10}$ normale Lösung eines kaustischen Alkalis herzustellen, wird etwas mehr als ein $^1/_{10}$ Aequivalent desselben zu 1000 *cc* gelöst; von dieser Lösung werden 10 *cc* mit einem Ueberschuss an $^1/_{10}$ normaler Jodsäurelösung versetzt. Man gibt nun einige Tropfen Stärkelösung zu und dann $^1/_{10}$ normale Thiosulfatlösung, bis die blaue Färbung der Stärke verschwunden ist. Zieht man die Thiosulfatlösung (n') ab von der angewandten Jodsäure (n) so erhält man die Angaben für die Berechnung der zur Erreichung einer $^1/_{10}$ normalen Lauge zu einem Volumen v zuzusetzenden Menge Wassers. Dieselbe ergibt sich nach der Gleichung

$$x = v \frac{(n - n') - 10}{10}.$$

Zur Bestimmung der kaustischen und kohlensauren Alkalien verfährt man genau in gleicher Weise und gibt also einen Ueberschuss an Jodsäure zu, worauf die Titration mit Thiosulfat erfolgt. Etwa vorhandene Kohlensäure stört nicht.

Ueber die Verwendung von Aetzalkalien in Pulverform im Laboratorium berichtet A. Seyda[3]).

Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass sich Aetzalkalien in Stangenform sehr leicht in einem unglasirten Porzellanmörser zerreiben lassen. In diesem Zustande löst sich das Alkali leicht in Alkohol, wodurch die Darstellung alkoholischer Aetzalkalilösungen bedeutend erleichtert wird. Das gepulverte Reagens hebt man zweckmässig in einem Exsiccator auf.

Ausser dem angeführten Vortheile bietet gepulvertes Alkali noch viele andere, zum Beispiel lässt sich durch inniges Mischen mit jodhaltigen Organopräparaten und darauffolgendes Erhitzen das Jod leicht an Alkali binden, der Verfasser hat hierüber schon früher[4]) berichtet. Auch bei vielen analytischen und anderen Operationen lässt sich Alkali in Pulverform bequem verwenden; es sei an das Aufschliessen mancher Silicate, Thone und Graphite erinnert.

---

[1]) Bull. de la soc. des sciences de Bukàrest VI Année No. 1, vom Verfasser eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **35**, 308.

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 438.

[4]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 361.

Zum Nachweis von Aethylalkohol in Aether schüttelt man nach Lassar-Cohn[1]) die zu untersuchende Flüssigkeit mit Wasser, trennt dieses von dem überstehenden Aether und destillirt den in Wasser gelösten Aether vorsichtig ab. Den im Wasser befindlichen Alkohol oxydirt man mit Braunstein und Schwefelsäure, destillirt und prüft das Destillat mit Nessler's Reagens. Bei Vorhandensein des Aldehyds erhält man diesen als rothen Niederschlag von Aldehydquecksilber.

Zur quantitativen Bestimmung wird der wässerige Auszug auf 60^0 erwärmt und zum vollständigen Verjagen des Aethers Wasserstoff durchgeleitet, worauf die Oxydation vorgenommen wird. Die Lösung wird nun destillirt und das Destillat in 10 *cc* $^1/_{700}$ N-Jodlösung aufgefangen. Durch Schütteln mit 10 *cc* Normalätzkali findet Jodoformbildung statt und der Ueberschuss an Jod wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure zurückbestimmt. In zwei Proben wurden nahezu 0,01 % Aldehyd gefunden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis von α-Naphtol bei Gegenwart von β-Naphtol bedient sich E. Léger[2]) einer frisch bereiteten Lösung von unterbromigsaurem Natron. Dieselbe wird erhalten durch Mischen von 30 *cc* Sodalösung von 36^0 Bé und 100 *cc* Wasser unter Zufügen von 5 *cc* Brom.

Eine gesättigte wässerige Lösung von α-Naphtol liefert mit obigem Reagens eine violette Färbung oder sogar eine Fällung. Letztere wird noch erzeugt, wenn die mit α-Naphtol gesättigte Lösung aufs Zehnfache verdünnt wird. Eine gesättigte Lösung von β-Naphtol liefert eine Gelbfärbung, die zuerst in Grün und dann wieder in Gelb übergeht. Verdünnt man die Lösung des β-Naphtols mit Wasser auf das doppelte Volumen, so wird mit 2 Tropfen des Reagens eine Gelbfärbung hervorgerufen, die aber beim Schütteln sofort verschwindet.

Für den Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol bereitet man sich eine gesättigte Lösung, verdünnt auf das doppelte Volum und fügt zwei

---

[1]) Süddeutsche Apotheker-Zeitung, durch Pharm. Centralhalle **38**, 251; vergl. diese Zeitschrift **35**, 70.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 527; durch The Analyst **22**, 245.

Tropfen des Reagens hinzu. Der Nachweis von 1 % α-Naphtol lässt sich hierdurch leicht führen.

Als Reagens auf Phenole kann nach Bourquelot[1]) Tyrosinase[2]), ein in Pilzen vorhandenes Ferment, dienen. Dieses wirkt auf Phenole oxydirend unter Erzeugung von charakteristischen Färbungen, respective Niederschlägen.

So liefert Tyrosinase mit Guajakol eine orangerothe Färbung und eine granatrothe Fällung. Kreosol wird grün gefärbt und erzeugt mit dem Reagens röthlichbraune Niederschläge.

α-Naphtol gibt eine blaue, β-Naphtol eine weisse Fällung. Lösungen von Morphin werden durch Tyrosinase gelb gefärbt unter Abscheidung einer weissen Verbindung.

Die Rothfärbung, die mit Guajakollösung durch arabisches Gummi erzeugt wird, soll übrigens auch auf eine oxydirende Fermentwirkung zurückzuführen sein.

Um Aether auf einen Gehalt an Wasser oder Alkohol zu prüfen, kann man sich nach A. Mosnier[3]) des Doppelsalzes von Bleijodid und Jodammonium $3\,PbJ_2, 4\,NH_4J$ bedienen. Dasselbe wird nämlich durch Wasser, Aethyl- und Methylalkohol unter Abspaltung von Jodammonium zerlegt, während reiner Aether ohne Einwirkung auf das Salz ist. Nach dem Behandeln des Salzes mit dem Aether kann man die abfiltrirte Lösung auf Anwesenheit von Jodammonium prüfen.

Aether, der längere Zeit dem Einfluss der Luft überlassen ist, bildet durch die Einwirkung des Ozons Aethylperoxyd $(C_2H_5)_4O_3$, welches sich nach Berthelot mit Wasser in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt.[4])

$$(C_2H_5)_4O_3 + 3\,H_2O = 4\,C_2H_5OH + H_2O_2.$$

Ein solcher Aether wird durch Zusatz des obigen Bleisalzes bald gelb gefärbt, indem unter dem Einfluss des Wasserstoffsuperoxydes Jod frei gemacht wird.

---

1) Rep. de Pharm. **52**; durch Pharm. Centralhalle **38**, 136.

2) Zur Herstellung der Fermentlösung eignet sich namentlich Russela delica, deren wässerigen Auszug man benutzt. Unter dem Einfluss der Luft treten die Farbenreactionen auf (Comptes rendus **123**, 315).

3) Annales de Chimie et de Physique **12**, 382.

4) Comptes rendus **92**, 895.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Alkohols macht J. F. Liverseege[1]) einige Mittheilungen. Nach den Arbeiten von Gilpin[2]), Squibb[3]), Thorpe[4]), Lyons[5]) und Anderen hat der Verfasser eine Correctionstabelle für die specifischen Gewichte von Alkohol-Wassermischungen berechnet für den Fall, dass deren Bestimmung nicht genau bei der Normaltemperatur 15° C. erfolgt ist. Liegt die Beobachtungstemperatur unter 15°, so ist die Differenz zwischen beiden, multiplicirt mit der angegebenen Correctur, von dem gefundenen specifischen Gewichte zu subtrahiren. Ist dagegen die Beobachtungstemperatur höher als 15°, so hat eine Addition stattzufinden.

Ich theile nachstehend die Tabelle mit, in welcher die vom Verfasser für 1° F. angegebene Correctur für 1° C. umgerechnet ist.

Specifisches Gewicht	Correction für 1° C.	Specifisches Gewicht	Correction für 1° C.
0,794—0,864	0,00083	0,965—0,966	0,00047
0,864—0,889	81	0,966—0,967	45
0,889—0,902	79	0,967—0,968	43
0,902—0,912	77	0,968—0,969	41
0,912—0,921	76	0,969—0,970	40
0,921—0,928	74	0,970—0,971	38
0,928—0,935	72	0,971—0,973	36
0,935—0,940	70	0,973—0,974	34
0,940—0,943	68	0,974—0,975	32
0,943—0,946	67	0,975—0,976	31
0,946—0,949	65	0,976—0,977	29
0,949—0,951	63	0,977—0,978	27
0,951—0,953	61	0,978—0,980	25
0,953—0,955	59	0,980—0,981	23
0,955—0,957	58	0,981—0,983	22
0,957—0,959	56	0,983—0,985	20
0,959—0,961	54	0,985—0,987	18
0,961—0,962	52	0,987—0,990	16
0,962—0,963	50	0,990—0,995	14
0,963—0,965	49	0,995—1,000	13

1) The Analyst **22**, 153.
2) Trans. Royal. Soc. 1792, 425.
3) Pharm. Journ. [3] **15**, 46.
4) Dictionary of applied Chemistry. 45.
5) Pharm. Journal [3] **16**, 824.

Die Angaben des Alkoholgehaltes erfolgen häufig in verschiedener Weise; in Volum-, Gewichts- oder Volum-Gewichts-Procenten. Die vom Verfasser angegebenen Zahlen zur Umrechnung derselben haben daher vielleicht Interesse.

Nach Squibb ist das specifische Gewicht des absoluten Alkohols bei 60° F. = 15,5° C. bezogen auf Wasser von 60° F. = 15,5° C. als Einheit = 0,7935.

In den angegebenen Formeln bedeutet:

S = Specifisches Gewicht des Alkohols bei $^{60}/_{60}{}^{0}$ F.
$^0/_0$ = Gramme absoluten Alkohols in 100 *g* des Alkohols.
v/v = Cubikcentimeter absoluten Alkohols in 100 *cc* « «
w/v = Gramme absoluten Alkohols in 100 *cc* « «

Es ist dann:

$$^0/_0 = \text{v/v} \times \frac{0{,}7935}{\text{S}} = \frac{\text{w/v.}}{\text{S}}$$

$$\text{v/v} = {}^0/_0 \times 1{,}262\ \text{S} = 1{,}262\ \text{w/v.}$$

$$\text{w/v} = {}^0/_0\ \text{S} = 0{,}7935\ \text{v/v.}$$

Ueber die indirecten Methoden zur Bestimmung von Alkohol haben sowohl der Verfasser als auch N. Leonard und H. M. Smith[1]) Beiträge geliefert. Nachdem N. von Lorenz[2]) in streng mathematischer Weise die für die indirecten Bestimmungsmethoden angegebenen Berechnungsformeln beleuchtet hat, kann ich mich mit dem Hinweis auf diese Arbeiten begnügen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Aethylalkohol bedienen sich Francis G. Benedict und R. S. Norris[3]) eines ähnlichen Principes wie Heidenhain[4]) bei seiner Methode zur Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Auch hier wird die Oxydation mittelst derselben Reagentien vollzogen. Für die Titerstellung der Chromsäurelösung auf Alkohol verwenden die Verfasser eine Auflösung von bekannten Mengen Alkohol in concentrirter Schwefelsäure.

---

1) The Analyst **22**, 225.
2) Diese Zeitschrift **31**, 335.
3) American chem. Soc. **20**, 293; von den Verfassern eingesandt.
4) Diese Zeitschrift **32**, 387.

Die Verfasser benutzen folgende Lösungen:

1. 2,2064 *g* reines Kaliumbichromat werden in der gerade nöthigen Menge Wasser gelöst, und die Lösung wird mittelst concentrirter Schwefelsäure auf 500 *cc* gebracht. Man trägt hierbei Sorge dafür, dass beim Mischen die Temperatur nicht über 100 ° C. steigt. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,003 *g* Chromsäure (CrO_3).
2. 40 *g* Eisenoxydulammoniumsulfat (Mohr'sches Salz) werden nach Zusatz von 30 *cc* concentrirter Schwefelsäure zu 1000 *cc* gelöst.
3. Eine etwa $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung, 3,3 *g* Kaliumpermanganat im Liter enthaltend.
4. Eine Lösung von Aethylalkohol oder richtiger von Aethylschwefelsäure in concentrirter Schwefelsäure.

Man bereitet sich zunächst einen circa 5 procentigen wässerigen Alkohol, dessen Gehalt genau bekannt ist.

2 *g* dieses Alkohols verdünnt man unter Kühlung auf genau 50 *cc* mit concentrirter Schwefelsäure.

Man stellt wie üblich das Verhältniss der Eisenoxydullösung zur Permanganatlösung fest.

10—20 *cc* der Chromsäurelösung verdünnt man mit 100—200 *cc* Wasser, fügt Eisenoxydullösung in geringem Ueberschusse zu und titrirt diesen mit der Permanganatlösung. Man kennt also den Wirkungswerth der 3 Lösungen zu einander.

Beim Abmessen der 10 *cc* Chromsäurelösung ist wegen ihrer hohen Viscosität dafür Sorge zu tragen, dass dieses stets gleichmässig geschieht, um auch immer genau dasselbe Quantum zu erhalten. Die Verfasser empfehlen, eine Pipette zu verwenden; beim Entleeren derselben fallen die letzten Tropfen nicht wie anfangs rasch aufeinander, sondern in Zwischenräumen von mehreren Secunden. Das Abmessen bewirken sie nun in der Weise, dass sie die Pipette entfernen, sobald der erste langsam fliessende Tropfen gefallen ist.

Die Titerstellung der Chromsäurelösung auf die Alkohollösung geschieht folgendermaassen:

Man bringt 10 *cc* der Chromsäurelösung in ein kleines Kölbchen. Aus einer Bürette lässt man hierzu circa 3 *cc* der Alkohollösung [1]) zu-

---

[1]) Das Ablesen an der Bürette muss wegen der hohen Viscosität erst nach längerer Zeit geschehen. Die Schwierigkeiten beim Abmessen der Chromsäure- und Alkohollösung werden wohl am besten umgangen durch Abwägen der entsprechenden Mengen. P. D.

essen und erwärmt dieses Gemenge während 5 Minuten bei 98°. Man lässt hierauf erkalten, spült die Masse in circa 200 *cc* Wasser, fügt überschüssige Eisenoxydullösung hinzu und titrirt den Ueberschuss mittelst der Permanganatlösung.

Durch einfache Umrechnung ergibt sich die Anzahl Cubikcentimeter der Alkohollösung, respective die Gewichtsmenge Alkohol, die einem Cubikcentimeter der Eisenoxydullösung entspricht. Eine grössere Versuchsreihe mit Alkohollösungen von bekanntem Gehalt unter Zugrundelegung des gefundenen Titers ergab sehr gut übereinstimmende Resultate.

Bei der Untersuchung von wässerigen Alkohollösungen bestimmt man zunächst mittelst eines Pyknometers deren specifisches Gewicht und kann aus den bekannten Alkoholtabellen ihren ungefähren Gehalt erfahren.

Ist die Alkohollösung mehr als einprocentig, so wird eine 0,1 *g* absolutem Alkohol entsprechende Menge in einem 50 *cc*-Kölbchen abgewogen und unter starker Kühlung mit concentrirter Schwefelsäure zur Marke aufgefüllt. 5 *cc* dieser Lösung werden aus einer Bürette abgemessen und in der oben angegebenen Weise mit 20 *cc* der Chromsäurelösung oxydirt, worauf die Bestimmung durch Titration vollzogen wird. Auf einfache Weise lässt sich dann der Effectiv-Gehalt der alkoholischen Lösung berechnen.

Enthält der zu untersuchende Alkohol 1 Procent oder weniger, so bringt man 0,5 *cc* desselben in ein 100 Kubikcentimeter-Kölbchen, fügt unter Kühlung 5 *cc* concentrirte Schwefelsäure hinzu, alsdann 10 *cc* der Chromsäurelösung und führt die Bestimmung zu Ende. Bei sehr stark verdünnten Alkoholen dient dieses nur als Vorversuch. Man wendet bei der genauen Bestimmung so viel der Alkohollösung an, dass etwa 60—80 % der angewandten Chromsäure reducirt werden. Die Menge der zuzufügenden Schwefelsäure sei etwa doppelt so gross als das Volumen des angewandten Alkohols.

Durch Versuche haben die Verfasser zeigen können, dass concentrirte Schwefelsäure beim Durchleiten von alkoholhaltiger Luft diese von Alkohol besser befreit als es Wasser thut. 50 *cc* concentrirte Schwefelsäure können circa 34 *g* Alkohol absorbiren.

Diese Methode eignet sich daher auch gut zur Bestimmung des Alkohols in Luft, welche mit Alkoholdämpfen erfüllt ist.

Man leitet die zu untersuchende Luft durch 2 U-förmige, Baumwolle und Natronkalk enthaltende Röhren, um sie von Staub- und Kohlensäure zu befreien und dann durch concentrirte Schwefelsäure. Die

alsdann austretende Luft geht über glühendes Kupferoxyd und durch ein Péligot'sches, mit Barythydratlösung gefülltes Rohr. Das Péligot'sche Rohr steht mit dem Aspirator in Verbindung. Wird die Barythydratlösung nicht durch sich ausscheidendes Baryumcarbonat getrübt, so ist damit der Beweis erbracht, dass aller Alkohol von der Schwefelsäure zurückgehalten ist. In dieser kann derselbe nach der Methode der Verfasser bestimmt werden.

Zur Bestimmung kleiner Alkoholmengen hat Nicloux[1]) gleichfalls ein Verfahren angegeben, welches auf die Reductionswirkung des Alkohols gegen saures chromsaures Kali bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure gegründet ist. Die Methode des Verfassers ist eine colorimetrische und beruht darauf, dass, wenn eine völlige Reduction des Bichromats stattfindet, die Lösung eine bläulich-grüne Farbe zeigt, während sie bei einem geringen Bichromatüberschuss eine deutlich gelblich-grüne Färbung aufweist.

Man verfährt derart, dass man Lösungen von 1:500, 1:666, 1:1000, 1:1500, 1:2000, 1:3000 Theilen Alkohol in Wasser herstellt und davon je 2 *cc* in Reagensgläsern mit 2—3 *cc* concentrirter Schwefelsäure und 2; 1,5; 1 etc. *cc* Kaliumbichromatlösung versetzt, welche 20 *g* im Liter enthält. Die so erhaltenen Lösungen zeigen alle einen gelblich grünen Farbenton. Nun macht man ganz analoge Versuche, setzt aber nun jedesmal nur 1,9; 1,4; 0,9 etc. *cc* der Bichromatlösung zu. So erhält man lauter Lösungen die einen blaugrünen Farbenton besitzen. Hierauf verfährt man in ganz gleicher Weise mit der auf den Alkoholgehalt zu untersuchenden Lösung und erhält so zwei Reihen von Flüssigkeiten, die man mit den Typen vergleicht. So lässt sich der Gehalt an Alkohol selbst in sehr verdünnten Lösungen noch nachweisen.

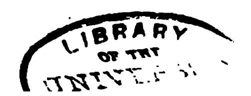
F. Bordas und Sig. de Raczkowski[2]) haben die Methode in der Art modificirt, dass sie eine Lösung von 21 *g* Kaliumbichromat in 1 Liter anwenden. Von derselben entspricht 1 *cc* genau 0,1 *g* Alkohol in 100 *cc* einer Alkohol enthaltenden Lösung. Man kann dann ganz von den Vergleichstypen absehen, man setzt zu 5 *cc* der zu untersuchenden Lösung 2 *cc* concentrirte Schwefelsäure und dann Kaliumbichromatlösung. Aus der Menge derselben, welche eben noch eine blaugrüne

---

1) Comptes rendus de la société biologique [10] 3, 841; durch Chemisches Centralblatt [5 F.] 1 a 1013 und Comptes rendus 123, 1071.

2) Comptes rendus 123, 1071.





und noch keine gelbgrüne Färbung bewirkt, berechnet man dann wieviel Alkohol zugegen ist.

M. Nicloux und L. Bandner[1]) haben Versuche über die Destillation sehr verdünnter Alkohollösungen angestellt und dabei folgende Ergebnisse erhalten. 1) Das Abdestilliren des Alkohols erfolgt relativ rasch. 2) Der Procentgehalt (bezogen auf die im ganzen vorhandene Alkoholmenge), welcher sich in einer bestimmten Fraction ($^1/_{20}$, $^2/_{20}$ etc.) findet, ist um so grösser, je verdünnter die angewandte Lösung ist. 3) Bei Lösungen von 1 : 3000 geht aller Alkohol im ersten Viertel über. Bei Lösungen von 1 : 5000 und 1 : 10000 geht bei einmaliger Destillation im ersten Viertel ein Product über, welches $^1/_{1250}$, respective $^1/_{2500}$ Alkohol enthält. In diesen Lösungen kann der Alkohol nach dem oben beschriebenen colorimetrischen Verfahren von Nicloux bestimmt werden.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Glycerins empfehlen F. Bordas und S. de Raczkowski[2]). Dasselbe ist eine Modification der von Nicloux für die Bestimmung des Aethylalkohols angewandten Methode[3]) und beruht auf dem Vergleich der bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen grünblauen bis grüngelben Färbungen.

Die Verfasser benutzen bei der Bestimmung von Glycerin eine Kaliumbichromatlösung mit einem Gehalt von 48 *g* im Liter. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,005 *g* Glycerin.

Man wendet stets 5 *cc* der verdünnten Glycerinlösung an, fügt 2 *cc* concentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt solange Kaliumbichromatlösung in Mengen von je 0,1 *cc* hinzufliessen, bis die Färbung der Lösung von grünblau in grüngelb übergeht; dieser Endpunkt soll scharf zu treffen sein. Alsdann hat eine Oxydation des Glycerins zu Ameisensäure und Kohlensäure stattgefunden. Jedes Cubikcentimeter verbrauchter Kaliumbichromatlösung entspricht 1 *g* Glycerin in 1000 *cc* der untersuchten Flüssigkeit. Die Methode lässt sich für Glycerinlösungen von 0,1 bis 2 *g* im Liter anwenden. Selbstverständlich müssen andere reducirend wirkende Körper abwesend sein.

---

[1]) Ann. de Chim. Analyt; durch The Analyst **22**, 264 und Chem. Centralblatt [5. F.] 1.a. 1012.

[2]) Comptes rendus **123**, 1071.

[3]) Vergl. dieses Heft S. 257.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Fehlerquellen bei der Fuselölbestimmung nach Röse's Verfahren bespricht M. Glasenapp[1]). Hauptsächlich werden die Resultate beeinflusst durch Abweichungen von der Normaltemperatur. Es sollen die Flüssigkeiten nicht nur bei der erforderlichen Temperatur eingefüllt und die Ablesungen bei der gleichen Temperatur vorgenommen werden, es ist vielmehr auch die Ausschüttelung selbst bei derselben Temperatur auszuführen. Ferner ist es nöthig, dass auch der Luftraum des Schüttelapparates während der ganzen Versuchsdauer auf Normaltemperatur gehalten wird, weil sowohl das Sättigungsvermögen des Chloroforms für Alkohol und alkoholische Verunreinigungen, als auch dasjenige der Luft für Chloroformdämpfe sehr wesentlich von der Temperatur abhängt. Um allen diesen Bedingungen gerecht zu werden, hat der Verfasser einen Schüttelapparat construirt, der nicht im Wasser schwimmt, wie die bisher gebräuchlichen, sondern vollständig in Wasser untertaucht und sich dabei in jeder Lage aufrecht stehend erhält. Es war dies durch eine Verstärkung der Glaswandungen leicht zu erreichen. Wegen der näheren Beschreibung des Apparates und seiner Handhabung muss ich auf das Original verweisen.

Sehr wichtig für ein genaues Resultat ist der Zeitpunkt des Ablesens der Steighöhe. Das Chloroform erfährt nämlich in der ersten Zeit nach der Scheidung der Schichten noch eine merkliche Contraction, die erst nach einer Stunde beendet ist. Es sollte daher erst nach Ablauf dieser Zeit die Ablesung vorgenommen werden. Für jeden einzelnen Schüttelapparat sollte man die Steighöhe mit fuselfreiem Sprit gesondert ermitteln, weil dieselbe nicht constant, sondern wesentlich abhängig ist vom Volumen des mit Luft erfüllten Raumes. Je grösser derselbe ist, um so mehr Chloroform verdampft in denselben, um so geringer ist also die Steighöhe. Der Normalsprit muss für diese Versuche wirklich fuselfrei sein. Wenn zuweilen negative Steighöhen bei der Untersuchung von Spirituosen beobachtet wurden[2]), so führt das

---

[1]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1895, S. 657.

[2]) Vergl. W. Fresenius, diese Zeitschrift **29**, 307 (1890).

der Verfasser darauf zurück, dass der verwendete Normalsprit fuselhaltig war, und zwar in höherem Maasse als die betreffenden Untersuchungsobjecte. Einen zuverlässig reinen Normalsprit wird man am besten von einer renommirten Spritfabrik in Form von doppelt rectificirtem Sprit erhalten können [1]; die Versuche, einen solchen im Laboratorium durch Rectification von Handelssprit darzustellen, dürften mindestens ein sehr unsicheres Resultat ergeben.

Spiritussorten, welche in einer Atmosphäre von Kohlensäure (aus den Maischen stammend) condensirt wurden, wie Rohspiritus und der Feinsprit vom Ilges'schen Feinspritautomaten, enthalten zuweilen Kohlensäure gelöst. Dieselbe bewirkt eine Vermehrung der Steighöhe. Ein solcher Spiritus muss vor der Untersuchung durch $^1/_4$ stündiges gelindes Auskochen in einem mit Rückflusskühler versehenen, möglichst voll gefüllten Kolben von der Kohlensäure befreit werden [2].

Neue Untersuchungen über die colorimetrische Stärkebestimmung mit Jod [3]) stellte F. T. Littleton [4]) an. Zur Hervorbringung gleicher Farbentiefe waren von der Stärke verschiedener Pflanzengattungen unter gleichen Bedingungen ungleiche Mengen nöthig. Es soll dies von einem verschiedenen Gehalt der Stärkearten an Stärkecellulose herrühren, die nicht mit Jod reagirt; kleine Stärkekörner enthalten relativ mehr Cellulose als grosse. Aber auch andere Umstände beeinflussen die Resultate wesentlich: die Temperatur und namentlich die Concentration sowohl der Stärkelösung als auch der Jodlösung. Der Verfasser nahm 0,005 *g* einer Stärkesorte, löste sie in 20 *cc* Wasser und fand die maximale Farbentiefe nach Zusatz von 10 *cc* einer 0,02 procentigen Jodlösung. Verwendete man zu einem zweiten Versuch 95 $^0/_0$ der bei dem ersten Versuch angewendeten Menge, so liess der colorimetrische Vergleich nur 88,16 $^0/_0$ Stärke finden. Je geringer die Stärkemengen wurden, um so grösser waren die Differenzen. Gegenwart von Eiweisskörpern beeinflusst das Resultat noch mehr.

---

1) Ich bemerke hierzu, dass in dem von mir beobachteten **Falle von negativer** Steighöhe der Normalsprit aus der Kahlbaum'schen **Fabrik bezogen** und aus einer grossen Menge als mittlere Portion beim **Rectificiren erhalten** war, hier trifft also die Erklärung der negativen Steighöhe **durch Fuselölgehalt** des Normalsprits wohl nicht zu. W. F.

2) Ueber diese Fehlerquelle berichtet der Verfasser **noch eingehender in** einem besonderen Aufsatze, Zeitschrift für Spiritusindustrie **1894, No. 21**

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 618 (1896).

4) American chemical Journal **19**, 44.

Hiernach sind colorimetrische Methoden der hier besprochenen Art nur bei solchen Substanzen anzuwenden, die in der Hauptsache aus Stärke bestehen und wenig andere Gemengtheile enthalten. Auch bei diesen müssen aber die verglichenen Lösungen möglichst genau die gleiche Concentration besitzen.

Analyse der Seife. E. Spaeth[1]) beschreibt folgendes bequeme Verfahren zur Bestimmung des Wassers, der Fettsäuren und des gebundenen Alkalis. Von wasserarmen Seifen werden 4 bis 5 *g*, von wasserreicheren 5 bis 6 *g* in ein trockenes tarirtes Kölbchen eingewogen. Der Hals dieses Kölbchens erweitert sich in der Mitte und trägt, noch an der engeren Stelle, bei 120 *cc* eine Marke; der engere Theil des Halses hat einen Durchmesser von 2 *cm*, der weitere Theil einen solchen von 2,5 bis 3 *cm*. Die Seife wird mit 50 procentigem Alkohol im Wasserbade gelöst und die Lösung mit eben so starkem Alkohol zur Marke, also zu 120 *cc*, aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 60 *cc* abpipettirt und in eine mit geglühtem Quarzsand gefüllte tarirte Platinschale gebracht. Man dampft sie hierin bei niedriger Temperatur zur Trockne ein, wobei man zuweilen mit einem gleichfalls tarirten Glasstäbchen umrührt, um ein Zusammenbacken zu verhindern. Dann trocknet man noch 3 Stunden im Wassertrockenschrank, wägt und erfährt so den Wassergehalt der Seife. Dieses Verfahren liefert etwas höhere, aber wohl richtigere Werthe, als man sie durch directes Trocknen der in dünne Scheibchen geschnittenen Seife erhält[2]).

Die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit, »die Hälfte der angewendeten Seife enthaltend«, wird nochmals mit 50 procentigem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Sollte die bei 17,5° aufgefüllte Seifenlösung gelatinös erstarren, so genügt ein kurzes Einstellen des Kolbens in ein Wasserbad, um sie wieder zu verflüssigen; einem Uebersteigen der Flüssigkeit bei dieser Operation wird durch die beschriebene Form des Kölbchenhalses vorgebeugt. Den Kolbeninhalt giesst man nun in einen Scheidetrichter und spült den Kolben zweimal mit je 5 *cc* 50 procentigem Alkohol nach. Zu der Flüssigkeit werden 20 *cc* Normalschwefelsäure hinzugefügt, dann schüttelt man um, fügt 100 *cc* niedrig siedenden Petroläther hinzu, schüttelt abermals tüchtig um (wobei der Stopfen mit Wasser zu benetzen ist) und lässt die Flüssigkeitschichten sich

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 5.

[2]) Ich kann das auf Grund meiner Erfahrungen bestätigen. L. G.

trennen. Die wässerige Schicht lässt man ablaufen, filtrirt sie, wenn nöthig, und bestimmt durch Zurücktitriren des Säureüberschusses in 75 *cc* den Gehalt an Alkali, der den Fettsäuren entspricht. Bei einem Gehalt der Seife an Stoffen, die Säure binden, wie freies oder kohlensaures Alkali, tritt an Stelle dieser Bestimmung eine Titration der abgeschiedenen Fettsäuren (Bestimmung von deren Säurezahl) und eine dementsprechende Berechnung. Im anderen Theile der wässrigen Flüssigkeit kann man nach bekannten Methoden [1]) den Gehalt an freiem Glycerin bestimmen.

Von der im Scheidetrichter zurückgebliebenen (wie der Verfasser annimmt) noch ein unverändertes Volumen von 100 *cc* einnehmenden [2]) Petrolätherlösung werden 50 *cc* in ein gewogenes Kölbchen pipettirt. Man verjagt den Petroläther in einem 60 bis 80° warmen Wasserbad unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes. Wenn das Lösungsmittel entfernt ist, erhitzt man das Wasserbad zum Kochen und leitet noch 10 Minuten lang Wasserstoff durch den Kolben. Dann trocknet man den Kolben ab, lässt ihn eine Stunde im Schwefelsäure-Exsiccator erkalten, wiegt ihn und bestimmt so den Gehalt an Fettsäuren. Mit diesem abgeschiedenen Material kann noch eine Bestimmung der Säurezahl und der Esterzahl vorgenommen werden. Letztere gibt eventuell über die Gegenwart von Neutralfett Auskunft. Bei der beschriebenen Art und Weise, die Fettsäuren zu trocknen, sollen alle sonst mit dieser Operation verbundenen Fehlerquellen vermieden werden.

Die Bestimmung fester Füllmaterialien in der Seife geschieht gewöhnlich durch Auskochen mit starkem Alkohol. Spaeth bedient sich hierbei eines Wägegläschens mit durchlöchertem Boden, das in der Art eines Gooch-Tiegels hergerichtet ist. In diesem Gefäss wird die in dünne Scheiben geschnittene Seife zunächst im Wassertrockenschrank, dann bei 105° getrocknet. Dann setzt man den Behälter mit Inhalt in einen Soxhlet-Extractor ein und extrahirt mit Alkohol. Das Siede-Kölbchen wird hierbei auf ein Sandbad gestellt, und das Steigrohr des Extractionsapparates mit einem schlechten Wärmeleiter (Asbestpapier) umwickelt.

---

[1]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 3. Aufl., S. 182 u. 349 (1897).

[2]) Versuche von R. Hefelmann, Pharmaceutische Centralhalle **37**, **684**, bestätigen, dass 40- bis 60 procentiger Alkohol beim Schütteln mit leicht siedendem Petroläther sich absolut nicht mit diesem mischt.

C. Huggenberg[1]) empfiehlt die Ausschüttlung mit Petroläther und das Trocknen der Fettsäuren nach Spaeth's Angaben für Bestimmungen, bei denen es auf besondere Genauigkeit ankommt. Für gewöhnliche technische Analysen zieht er ein Ausschütteln der mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure zersetzten wässrigen Seifenlösung mit Aethyläther vor. Ein aliquoter Antheil der Aetherlösung wird auf dem Wassertrockenschrank verdunstet und der Rückstand bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknet, die in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden erreicht ist. Zur Ausschüttelung benutzt Huggenberg sogenannte Scheidebüretten[2]). Es sind das weite cylindrische Gefässe, unten durch einen Glashahn, oben durch einen Glasstöpsel verschliessbar, die an zwei Stellen wesentlich verengt sind und an diesen eine genaue Eintheilung in $^1/_{10}$ *cc* tragen.

Zur Beantwortung der Frage, aus welchem Fett eine untersuchte Seife hergestellt worden sei, kann man sich auf die Refractometerzahl der abgeschiedenen Fettsäuren beziehen. Um hierfür die erforderlichen Unterlagen zu schaffen, bestimmte Huggenberg die betreffenden Constanten für eine grössere Zahl der in der Seifenindustrie benutzten Fette. Ich verweise wegen dieser Zahlen auf das Original.

R. Hefelmann und E. Steiner[3]) verwerfen den Petroläther als Ausschüttlungsmittel bei der Seifenanalyse, weil Cocosseifen geringe Mengen einer Säure enthalten, die in Petroläther unlöslich, in 50procentigem Alkohol dagegen löslich ist. Jedenfalls handelt es sich um eine Oxyfettsäure. Die Verfasser kehren deshalb zur Benutzung des Aethyläthers zurück.

Ein Trocknen der Fettsäuren im indifferenten Gasstrom, wie es Spaeth vorschreibt, ist nach den Verfassern im allgemeinen nicht nöthig und nur in speciellen Fällen, wie bei Leinölseifen anzurathen, aber auch dann bei Anwendung des gleich zu erwähnenden Verfahrens von Saupe entbehrlich. Sehr grosse Fehler begeht man dagegen bei Cocosseifen, wenn man die Fettsäuren im Wasser-Trockenschrank trocknet. Bei nur 4 bis 5 stündiger Trockendauer findet man beispielsweise mehr als 20 % Fettsäuren zu wenig und dennoch ist keine Gewichtsconstanz erreicht[4]). Dabei werden die Fettsäuren merklich

---

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 163.

[2]) Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin, Luisenstr. 52. — Vergl. auch J. Pinette, Chemiker-Zeitung **14**, 1442 (1890).

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 389.

[4]) Auch ich beobachtete Differenzen von der gleichen Höhe. L. G.

verändert, wie sich aus der Bestimmung der Säurezahl, der Refractometerzahl und der Jodzahl ergibt. Will man in diesem Fall zu genauen Resultaten gelangen, so muss man die Aetherlösung mit absolutalkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn genau titriren, die resultirende Seifenlösung über Sand verdunsten und bei 100° im Trockenschrank zur Gewichtsconstanz trocknen. Zieht man von dem erhaltenen Trockenrückstand die aus der verbrauchten Kalilauge zu berechnende Kalimenge (natürlich unter Abzug eines Aequivalents Wasserstoff) ab, so findet man den Gehalt an Fettsäuren.

Mit den nach diesem etwas complicirten Verfahren erhaltenen Zahlen vollständig übereinstimmende Resultate liefert nach den Versuchen der Verfasser ein älteres einfacheres Verfahren von M. Saupe[1]), so dass sie dessen Anwendung in erster Linie empfehlen. Danach wird die Aetherlösung der Fettsäuren nur auf dem auf 100° geheizten Trockenschranke (das ist bei ca. 55°) verdunstet und dann gewogen. Trotzdem der Aether beim Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung sich mit Wasser sättigt, sind die zur Wägung gebrachten Fettsäurehydrate völlig wasserfrei.

J. A. Wilson[2]) verwirft die Bestimmung der Gesammt-Alkalinität der Seife durch Titration unter Benutzung von Methylorange als Indicator. Die bei der Titration sich ausscheidenden Fettsäuren sollen Seife einhüllen und hierdurch zu niedrige Resultate herbeiführen. In drei mitgetheilten Beleganalysen betrug dieser Fehler 0,11, 0,11 und 0,23 % Na_2O.

J. Lewkowitsch[3]) stellte kritische Studien über die Methoden an, welche von anderer Seite zur Bestimmung des Harzes in Seifen, also zur Trennung der Harzsäuren von den Fettsäuren, vorgeschlagen wurden. Seine Versuche erstreckten sich sowohl auf die theoretischen Grundlagen der betreffenden Verfahren, als auch auf die Nachprüfung derselben an selbst bereiteten Harz-Fett-Seifen von bekannter Zusammensetzung. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Methode von Gladding[4]) sowohl in ihrer ursprünglichen Form, als auch in den Modificationen von Hübl und Stadler[5]) und von Grittner und

---

1) Pharmaceutische Centralhalle **31**, 314.
2) Chem. News **71**, 285 (1895).
3) Journal of the society of chemical industry **12**, 503.
4) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 585.
5) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 3. Aufl. S. 222 (1897).

Szilasi[1]) ungünstige Resultate liefert. Man findet meist zu niedrige Werthe; in den ungünstigsten der beobachteten Fälle wurden statt 20 bis 30 % wirklich vorhandener Harzsäuren 8 bis 12 % weniger gefunden. Das Verfahren von Twitchell[2]) liefert günstigere Resultate, kann jedoch auch nicht als ein völlig befriedigendes angesehen werden. Von seinen beiden Modificationen ist die gewichtsanalytische vorzuziehen; doch gibt auch diese meist zu niedrige Resultate, wenngleich die Abweichungen von der Wahrheit meist geringer sind als bei den Gladding'schen Methoden. Die hauptsächlichste Fehlerquelle scheint darin zu bestehen, dass ein Theil des Harzes bei der Esterificirung durch die starke Wirkung der Salzsäure Zersetzung erleidet. Vielleicht sind diese Zersetzungsproducte theilweise Säuren niedrigen Moleculargewichtes und man erhält aus diesem Grunde bei der volumetrischen Modification von Twitchell's Verfahren zu hohe Resultate. Diese Modification besitzt ausserdem die weitere Fehlerquelle, dass die Ergebnisse der Titration mit Hülfe eines constanten Factors als Harzsäure berechnet werden, während in Wahrheit die Säurezahl des Harzes innerhalb weiterer Grenzen schwankt.

Bei der Gewichtsanalyse begegnet man zuweilen Schwierigkeiten bei der Trennung der alkalischen Harzseifenlösung von der Petrolätherlösung der Fettsäureester, indem sich an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten eine Emulsion bildet. Vorsichtiger Zusatz kleiner Mengen von Alkohol hilft etwas hiergegen, doch darf nicht zuviel hinzugefügt werden, weil sonst ein Theil der Fettsäureester mit verseift würde. Das beste Mittel zur Vermeidung der Emulsion scheint die Anwendung eines Ueberschusses von Kalilauge zu sein, also die Verwendung von 100 *cc* statt der von Twitchell vorgeschriebenen 50 *cc*.

Die Genauigkeit der Ergebnisse wird erhöht, wenn man einerseits die Petrolätherlösung zweimal mit Alkali ausschüttelt und wenn man andererseits die mit Petroläther ausgeschüttelte saure Flüssigkeit noch einer Behandlung mit Aether unterzieht. Diese Aetherlösung ist dann in gleicher Weise wie die Petrolätherlösung alkalisch auszuschütteln.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 594.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 763.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Bestimmung der Filixsäure im Extractum filicis empfehlen Caesar und Loretz[1]) folgende Modification der Fromme'schen Methode, wobei zu bemerken ist, dass die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen genau einzuhalten sind.

5 *g* Extractum filicis, 30 *g* Aether und 100 *g* einer 2procentigen Barythydratlösung werden in einer 200 *g*-Flasche fünf Minuten hindurch anhaltend geschüttelt, dann sofort in einen Scheidetrichter gegossen und 10 bis 15 Minuten der Ruhe überlassen. Hierauf werden von der unteren, wässerigen Lösung 86 *g* (entsprechend 4 *g* Extract) mit 25 bis 30 Tropfen Salzsäure übersättigt und nach einander mit 25, 15, 10 eventuell nochmals 10 *cc* Aether[2]) ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge behufs Entfernung des anhaftenden Wassers durch ein Filter filtrirt und in einem gewogenen 100 *g*-Kolben zur Trockne abgedunstet. Der Rückstand wird nun mit 1 *cc* Amylalkohol und 1 *cc* Methylalkohol, den man von zuvor abgemessenen 30 *cc* Methylalkohol abnimmt, über freier Flamme durch Schwenken gelöst, und der Lösung so lange von dem Rest Methylalkohol tropfenweise zugegeben, bis die Lösung beim Schwenken nicht wieder klar wird. Dann wird der ganze Rest Methylalkohol rasch zugesetzt, wodurch sich die Filixsäure schön flockig abscheidet. Nach wenigstens 10—12 stündigem Stehenlassen im Keller wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, Kolben und Filterrückstand mit zwei Mal 5 *cc* Methylalkohol nachgewaschen, das Filter mit Rückstand zweckmässig zwischen Fliesspapier und Thonplatten vorsichtig ausgedrückt, dann mit dem Kolben, an dessen Wandungen sich immer etwas Filixsäure festsetzt, zunächst bei 40°, dann bei 80° getrocknet und gewogen.

Daccomo und Scoccianti[3]) gründen eine Methode zur Bestimmung der Filixsäure in Filixextracten auf die Beobachtung Dac-

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **51**, 92.

[2]) Die Ausschüttelung der angesäuerten Lösung ist als beendet anzusehen, wenn der Aether farblos bleibt; ein dreimaliges Ausschütteln genügt in der Regel.

[3]) Boll. chim. farm. 1896, S. 130; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 374.

como's, dass Filixsäure in ätherischer Lösung beim Schütteln mit wässeriger Kupferacetatlösung ein unlösliches Kupfersalz bildet. Wie Controlversuche der Verfasser mit reiner Filixsäure ergaben, geht die Fällung des Kupfersalzes der Filixsäure quantitativ vor sich, ebenso soll die unreine Filixsäure des Extractes unter den angegebenen Bedingungen das reine Kupfersalz der Filixsäure liefern. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: 1 bis 1,3 *g* Filixextract werden in Aether gelöst und eine halbe Stunde lang mit wässeriger Kupferacetatlösung[1]) geschüttelt. Den entstandenen grünen, voluminösen Niederschlag lässt man absitzen und bringt ihn dann auf das gewogene Filter eines Soxhlet'schen Extractions-Apparates, wo er mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Hierauf wird er getrocknet und gewogen. Dreizehn Proben von Filixextracten verschiedener Provenienz ergaben einen Säuregehalt von 13 bis 42 Procent. Das Alter der Extracte, das von einigen Tagen bis zu 15 Jahren schwankte, war für den Säuregehalt ohne Bedeutung. Maassgebend für die Güte eines Filixextractes scheint die Trockenheit der zur Verarbeitung gelangenden Wurzel und die Qualität des zur Extraction benutzten Aethers zu sein.

Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Leberthrans hat Dulière[2]) vergleichende Untersuchungen angestellt. Die Resultate des Verfassers stimmen mit den von Parry und Sage[3]) erhaltenen Ergebnissen über diesen Gegenstand nicht ganz überein.

Dulière erhielt aus den enthäuteten, zerkleinerten und auf 70° erwärmten Lebern des Kabliau ein farbloses, nicht sauer reagirendes Oel, von schwachem Fischgeruche und süssem, keineswegs kratzendem Geschmacke; das specifische Gewicht betrug bei 15° 0,9271. Aus diesem Thrane krystallisirten im Gegensatz zu den Forderungen des Deutchen Arzneibuches und anderer Pharmakopöen beim Erkalten Fettsäureglyceride aus und bei 0° erstarrte die ganze Masse.

Nach Br. Hirsch[4]) gibt die Pharmacopoea Belgica das niedrigste specifische Gewicht = 0,920—0,922 an und das höchste die Pharmacopoea Hungarica mit 0,925—0,935. Das specifische Gewicht japanischer Fischöle beträgt 0,9180, indischer 0,9184—9260. Das speci-

[1]) Ueber die Concentration dieser Lösung sind Angaben nicht gemacht.
[2]) Pharm. Centralhalle 37, 490.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift 36, 274 (1897).
[4]) Br. Hirsch, officinelle Arzneimittel.

fische Gewicht von Robben- oder Seehundthran schwankt von 0,9239 bis 0,9265. Hinsichtlich des Säuregrades fand Dulière, dass die dunkel gefärbten Thransorten am meisten Normalkalilösung zur Neutralisation verlangten. 100 *g* normalen farblosen Thrans gebrauchten 1,5 *cc*, die blassgelben Handelsmarken 2,7 bis 3,6 *cc*, gelber Leberthran 21,6 *cc*, brauner 27 *cc*, dunkelbrauner 36 *cc* Normallösung.

Für das beste Reagens zur Erzeugung von Farbenreactionen hält Dulière die rauchende Salpetersäure. Fügt man 2 Tropfen derselben zu 20 Tropfen normalen Thrans, so entsteht sofort eine rosenrothe, bald in rothgelb bis citronengelb übergehende Färbung; indische Fischöle färben sich violettbraun, dann roth- bis schwarzbraun; japanischer Thran nimmt ein veränderliches Braun an; Robbenthran färbt sich langsam gelbbraun, etwas rosa.

Für typische und andere echte Thrane liegt die Jodzahl zwischen 144 bis 151, bei indischen Fischölen zwischen 116 bis 138,94, bei Japanthran = 98,74 und bei Robbenthran zwischen 131 bis 135.

Das Zeiss'sche Butterrefractometer ergab folgende Zahlen: Handelsthrane 78 bis 80 (weisses Licht) oder 78 bis 81 gelbes Licht, indische Fischöle 71,5 bis 79 oder 71,5 bis 78,6, Japanthran 65 und Robbenthran 75 bis 76.

Die Maumené'sche Zahl für typischen Thran ergab 118°, für sonstige echte Thrane 111 bis 140°, Robbenthran 96 bis 97°, japanischer Thran 57°; zur Bestimmung dieser Zahlen mischte Dulière 50 *g* Thran mit 20 *g* Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84.

Ohne Belang für die Unterscheidung von Thransorten ist Köttstorfer's Zahl.

Zur Bestimmung des Eisens im Liquor ferri albuminati verfährt F. Dietze[1]) in folgender Weise:

Je 25 *cc* Liquor ferri albuminati, Wasser und Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 werden gemischt, die Mischung wird zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf 250 *cc* aufgefüllt und filtrirt; von dem Filtrate werden 50 *cc* mit 1 *g* Jodkalium im geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 3,5 bis 3,6 *cc* Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **37**, 693.

3,5 bis 3,6 *cc* Thiosulfatlösung entsprechen 0,0196 bis 0,02016 *g* Eisen; zur Prüfung gelangen 5 *cc* des Liquor ferri albuminati, welche, da das specifische Gewicht desselben 0,985 bis 0,995, im Mittel 0,990 beträgt, 4,95 *g* wiegen, bei dem vorgeschriebenen Eisengehalt von 0,4 % also 0,0198 *g* metallisches Eisen enthalten müssen.

Ueber die Methoden zur Erkennung von Salben, namentlich von solchen, bei denen die Reaction durch Anwesenheit von Fett nicht gestört wird, berichtet Strobl [1]). Der Verfasser theilt die charakteristischen Erkennungsmittel folgender Salben mit:

Unguentum Paraffini: Man setzt der Salbe etwas Jodtinctur, Schwefelsäure und Jod zu, es entsteht eine schwach rosarothe bis violette Färbung. Mit Aether erhält man eine trübe Lösung; einige Tropfen Alkohol scheiden aus derselben das Paraffin aus, mehr Alkohol dagegen bildet eine harte Masse. Wendet man diese Reaction auf Schweinefett an, so tritt eine rosarothe, braunrothe, braune, grüne und zuletzt graue Farbe auf. Das Schweinefett ist in Aether löslich, aus der Lösung fällt Alkohol dasselbe nur dann aus, wenn er in grosser Menge zugesetzt wird.

5 Theile Lanolin auf 100 Theile Olivenöl liefern mit Jodtinctur, Schwefelsäure und Jod dunkelrothe, graugrüne und hellbraune Färbung.

Unguentum boricum: Reaction auf Borsäure.

Unguentum Cerussae: Jodkalium gibt hellgelbe Färbung; Schwefelkalium eine schwarzgraue.

Unguentum Kalii jodati: Essigsaures Blei bewirkt hellgelbe Färbung.

Unguentum acidi carbolici: Eisenchlorid: schmutzig grüne Färbung, welche in wässeriger Lösung in Violett übergeht; Phenolgeruch.

Unguentum Stibio-Kali tartarici: Schwefelkalium: rothgelbe Färbung.

Unguentum Veratrini: Schwefelsäure: grüngelbe, darauf braunrothe, zuletzt rothe Färbung; reizt die Nasenschleimhaut und ruft Niesen hervor.

Unguentum Glycerini: Jodtinctur: dunkelblaue Färbung; Geschmack süsslich.

Unguentum Plumbi tannici: Eisenchlorid: blauschwarze Färbung; Jodkalium: hellgelbe Färbung.

Unguentum diachylon Hebrae: Jodkalium: hellgelbe Färbung; Schwefelkalium: braune, später schwarze Färbung.

---

[1]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 424.

Unguentum sulfuratum: Salbe mit etwas Wasser auf einem Stück Silber erwärmt: schwarzer Fleck.

Unguentum-Elemi: Salpeter- und salpetrige Säure: schmutzig gelbrothe Färbung, wobei starker Geruch nach Elemi auftritt; brennt mit stark russender Flamme.

Unguentum basilicum: Salpeter- und salpetrige Säure: Nitrificationsproduct ist weich und von eigelber Farbe.

Unguentum Ichthyoli: Schwefelsäure: blauviolette Färbung; mit kohlensaurem Natron stark erwärmt tritt Ammon-Entwickelung auf; wird der Rückstand von dieser Reaction mit Silber erhitzt, so schwärzt sich dieses.

Unguentum neapolitanum: Nach Erwärmung mit Königswasser wird die Lösung mit Wasser stark verdünnt und in dieselbe eine Kupfermünze gelegt: auf der Oberfläche der Münze bildet sich ein Amalgam.

Unguentum praecipitati albi: Schwefelkalium: schwarze Färbung; Zinnchlorür: schwarze Färbung; Kaliumdichromat: kaum wahrnehmbare Veränderung.

Unguentum zinci oxydati: Schwefelkalium: weissliche Masse; Salzsäure und dichromsaures Kali bewirken in der Wärme eine Grünfärbung der ganzen Masse.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs, Silbers und Chlors macht A. Leduc[1]) Mittheilungen.

Der Verfasser hat das specifische Gewicht des Stickstoffs, bezogen auf Luft, zu 0,9671 und das des Kohlenoxyds zu 0,9670 gefunden und ausserdem in Gemeinschaft mit Sacerdote[2]) festgestellt, dass das Molecularvolumen des Stickstoffs höchstens 0,0001 grösser ist als das des Kohlenoxyds. Legt man Sauerstoff gleich 16 zu Grunde und nimmt, nach der Bestimmung von Van der Plaats[3]), das Atomgewicht des

1) Comptes rendus **125**, 299.
2) Comptes rendus **125**, 297.
3) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 648.

Kohlenstoffs zu 12,004 an, so berechnet sich das Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,005.

Dieser Werth weicht von dem von Stas angegebenen 14,044 verhältnissmässig stark ab.

Der Verfasser weist nun darauf hin, dass der Stas'sche Werth aus dem Verhälniss von $\frac{NH_4Cl}{AgCl}$ abgeleitet und dieses durch das Verhältniss $\frac{AgCl}{O}$ mit der Grundlage der Berechnung in Verbindung gebracht sei, während das Verhältniss $\frac{Ag}{Cl}$ durch Synthese ermittelt ist. Da nun nach Dumas[1]) das Stas'sche Silber Sauerstoff enthielt, so müssen sich die ganzen Verhältnisse etwas ändern. Leduc berechnet, dass in Folge des Sauerstoffgehaltes des Silbers das Atomgewicht des letzteren zu 107,916 und das des Chlors zu 35,47 ($O = 16$) anzunehmen sei.

Führt man diese Werthe in das von Stas festgesetzte Verhältniss $\frac{NH_4Cl}{AgCl} = \frac{53,502}{143,86}$ ein und nimmt nach Leduc's eigenen Versuchen H_4 zu 4,03, so berechnet sich $N = 14,002$.

Zur Bestätigung führt Leduc weiter an, dass sich aus seinen Zahlen das Verhältniss $\frac{Ag}{NO_3}$ berechnet zu 1,7404, während Stas bei zwei von ihm ausgeführten Synthesen 1,7394 und 1,7400 gefunden hat.[2])

Das Atomgewicht des Praseodidyms[3]). Gelegentlich einer ausführlichen Arbeit über das Praseodidym, auf welche wir im übrigen nur verweisen können, hat Carl von Schele[4]) auch das Atomgewicht

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 508; vergl. jedoch hierzu auch Van der Plaats (diese Zeitschrift **26**, 275).

[2]) Es muss jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, dass, wenn man mit $Ag = 107,93$ und $O = 16$ rechnet, man aus den obigen Verhältnissen $\frac{Ag}{NO_3}$ $N = 14,042$ findet (vergl. Stas: Ueber die Atomgewichte, übersetzt von Aronstein, Leipzig 1867, S. 320) so dass hieraus für die Richtigkeit der Leduc-schen Werthe ein Schluss nicht gezogen werden kann. Es müsste übrigens auch in diesem Falle der Sauerstoffgehalt des Silbers, wie es Stas verwandte, berücksichtigt werden. (W. F. u. A. G.)

[3]) Diesen Namen hält von Schele für richtiger als den sonst nicht gebrauchten „Praseodym".

[4]) Zeitschrift f. anorganische Chemie **17**, 310.

dieses Elementes bestimmt. Er erhielt das Praseodidym frei von den anderen seltenen Erden durch vielfache fractionirte Krystallisation, bezüglich deren Näheres im Original zu finden ist. Zur Bestimmung des Atomgewichts verfuhr v. Schele folgendermaassen: Er erhitzte das Oxalat bei gelinder Rothgluth und reducirte das entstandene Superoxyd im Wasserstoffstrom, wobei er sich, um eine entsprechend hohe Temperatur zu erhalten, der Methode bediente, welche Penfield[1]) zur Wasserbestimmung in Mineralien angibt. Das durch die Reduction des Superoxyds erhaltene Oxyd wurde behufs Ueberführung in das Sulfat in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Nun wurde die Salpetersäure auf dem Wasserbade verjagt und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Das wasserfreie Sulfat wurde darauf bis zu constantem Gewicht erhitzt und die so gefundene Menge zur Berechnung des Atomgewichts benutzt.

Bei den definitiven Bestimmungen erhielt der Verfasser folgende Werthe:

Angewandtes Oxyd g	Gebildetes Sulfat g	Procentgehalt des Sulfats an Oxyd	Atomgewicht
0,6872	1 1890	57,79	140,30
0,7834	1,3550	57,81	140,46
0,6510	1,1260	57,81	140,45
0,7640	1,3216	57,81	140,42
0,5183	0,8967	57,80	140,32
		Mittel:	140,40

1 Vergl. diese Zeitschrift 36, 34.

Ueber Indicatoren für die Alkalimetrie.

Von

F. Glaser in Mainz.

Vorliegende Mittheilung bezweckt, einige Ergänzungen zu einem obiges Thema behandelnden Referat zu bringen, das im Anschluss an einen in der letztjährigen Versammlung der »Freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie« zu Speyer gehaltenen Vortrag kürzlich zum Abdruck gekommen ist.[1])

Am angeführten Orte wurden die Indicatoren auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften in drei Gruppen getheilt, welche hier, erweitert und ergänzt, noch einmal aufgeführt seien.

I. Gruppe. (Gegen Alkali empfindlich.)

a) Tropaeolin 00,
b) Methyl-Aethylorange, Dimethylamidoazobenzol,
c) Congoroth, Benzopurpurin, Jodeosin, Cochenille,
d) Lackmoid.

II. Gruppe.

a) Fluoresceïn, Phenacetolin,
b) Alizarin, Orseille, Hämatoxylin, Galleïn,
c) Lackmus,
d) p. Nitrophenol, Guajaktinctur,
e) Rosolsäure.

III. Gruppe. (Gegen Säuren empfindlich.)

a) Tropaeolin 000,
b) Phenolphtaleïn, Curcuma, Curcumin W, Flavescin,
c) α-Naphtolbenzeïn,
d) Poirriers Blau C_4B.

---

[1]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1899, S. 61; vergl. dieses Heft S. 302.

Die aufgeführten Indicatoren sind, soweit ihre Constitution bekannt ist, Säuren — wozu auch die Phenole und phenolartigen Verbindungen gezählt werden — oder Salze [1]), welche bei den Titrationen an der Reaction Theil nehmen und deshalb in hohem Maasse abhängig sind von der Natur der zu titrirenden Lösungen. Ueber ihre Reactionsfähigkeit erhalten wir am besten Aufklärung, wenn wir die Stärke des Säuremolecüls an und für sich in's Auge fassen. Wir finden dann, dass die Natur des Säuremolecüls in der ersten Gruppe stark ausgeprägt ist; wir haben demnach eine grosse Reactionsfähigkeit gegenüber Basen, Beständigkeit der Salze und Unempfindlichkeit gegenüber schwachen Säuren.

Umgekehrt ist in der dritten Gruppe das Säuremolecül als solches wenig charakterisirt. Die Indicatoren dieser Gruppe sind daher wenig empfindlich gegen Basen, ihre Salze sind sehr wenig beständig und gegen Säuren sehr empfindlich.

Die in der zweiten Gruppe aufgeführten Indicatoren stehen in allen ihren Eigenschaften zwischen den alkali- und säureempfindlichen. — Da, wo die Constitution der Indicatoren nicht bekannt ist, lässt sich umgekehrt aus ihrer Stellung in den Gruppen auf einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säurecharakter des Säuremolecüls schliessen. Die Anordnung ist derartig getroffen, dass, von dem ersten Gliede der ersten Gruppe anfangend, die Alkaliempfindlichkeit ab-, dagegen die Säureempfindlichkeit zunimmt. Die gleichwerthigen Glieder sind jeweils unter demselben Buchstaben zusammengefasst.

Die Kenntniss der Stellung der Indicatoren ist, wie dies am angeführten Orte des Genaueren ausgeführt, von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich um Titration von Körpern handelt, deren Basicität, beziehungsweise Acidität, nicht stark ausgeprägt ist. Es gilt dies ebensowohl für schwache Basen, respective Säuren, als auch für Salze, deren Base schwächer ist als die mit ihr verbundene Säure, (mineralsaure Thonerdesalze) oder umgekehrt für Salze, bei welchen eine starke Base mit einer schwachen Säure verbunden ist, (Carbonate, Silicate und Arseniate der Alkalien).

[1]) Eine scheinbare Ausnahme macht die freie Base des Methylorange, das Dimethylamidoazobenzol. Dieselbe ist aber an und für sich kein Indicator, sondern wird erst ein solcher durch Zutritt eines Säuremolecüls — also durch Salzbildung.

Obige Anordnung ist auch wohl geeignet, uns Anhaltspunkte über die Natur und Stärke einer Säure oder Base zu geben, falls wir zu deren Titration mehrere Indicatoren anwenden. Finden wir zum Beispiel, dass zwei Säuren sich scharf mit Hülfe von Lackmustinctur, nicht aber mit Hülfe von Lackmoid titriren lassen, so darf man aus dieser Thatsache auf annähernd gleiche Stärke der fraglichen Säuren schliessen. Lässt sich in einem andern Falle eine Säure scharf sowohl mit Lackmoid als auch mit Lackmustinctur titriren, eine andere nicht mit Lackmoid, wohl aber mit Lackmustinctur, so muss man verschiedene Stärke beider Säuren annehmen. Selbstverständlich gilt dies nur für Indicatoren, welche in der Scalenreihe etwas weiter auseinander stehen, da für eine Säure, die zum Beispiel mit Hämatoxylin scharf titrirt werden kann, eben so wohl auch Lackmus anwendbar ist.

Die Thatsache, dass homologe organische Säuren bei gleicher Anzahl von Carboxylgruppen um so stärker sind, je geringer ihr Moleculargewicht, findet hier einen greifbaren Ausdruck. Ameisensäure lässt sich mit Hülfe von Lackmoid ziemlich scharf, mit Hülfe von Lackmustinctur sehr scharf titriren; bei Essigsäure wendet man bekanntermaassen am vortheilhaftesten einen Indicator der dritten Gruppe an, da Lackmus den Reactionsumschlag nicht scharf anzeigt. Es zeigt sich also hierin deutlich die höhere Acidität der Ameisensäure gegenüber der Essigsäure, wie dies ja auch durch das verschiedenartige elektrische Leitungsvermögen beider Säuren nachgewiesen wurde.

Bei höher molecularen einbasischen Säuren vom Typus $C_n H_m O_2$ benutzt man überhaupt nur die Indicatoren der dritten Gruppe, entsprechend der geringen Acidität dieser Säuren.

Aehnliche Regeln gelten für die mehrbasischen Säuren (Oxalsäure-Bernsteinsäure). Ebenso lässt sich mit Hülfe der Indicatoren die Thatsache bestätigen, dass bei ungefähr gleichem Moleculargewicht und gleicher Anzahl Carboxylgruppen eine Säure um so stärker ist, je mehr Hydroxylgruppen sie enthält (Propionsäure-Milchsäure; Bernsteinsäure-Aepfelsäure-Weinsäure). Diese Gesetzmässigkeiten, welche bei bekannten Säuren nur von bestätigendem Werthe sind, lassen sich ohne Zweifel auch auf solche Säuren mit Erfolg ausdehnen, deren Constitution noch nicht bekannt ist.

Die Titration der Basen ist eine sehr beschränkte. Mit Schärfe lassen sich, wenn wir von dem Einfluss des Wassers (vergleiche am angeführten Orte) bei grösseren Verdünnungen absehen, sämmtliche Indi-

catoren nur bei der Titrirung starker fixer Basen anwenden. Es macht sich hier das allgemeine Gesetz besonders geltend, dass ein Indicator nur dann den Reactionsumschlag mit Schärfe anzeigt, wenn das gebildete Reactionsproduct gegen den Indicator neutral reagirt. Die mineralsauren Salze schwächerer Basen reagiren eben auch auf säureunempfindliche Indicatoren mehr oder weniger sauer, oder sie werden, was im Effect dasselbe bedeutet, durch Wasser leicht in ihre Componenten gespalten, wodurch dann der stärkere von den letzteren, in diesem Falle die Säure, auf den Indicator zur Reaction kommt. Mineralsaure Ammonsalze reagiren auf sämmtliche Indicatoren sauer, auf diejenigen der Gruppe I allerdings so schwach, dass nur bei Gegenwart grösserer Mengen der Salze die saure Reaction zur Erscheinung kommt. Bei der Gruppe II macht sich diese Reaction schon mehr geltend und ist bei der Gruppe III deutlich wahrnehmbar. Bei den neutralen mineralsauren Salzen der fixen Basen sind derartige Reactionen nicht zu beobachten; es erhellt eben daraus, dass bereits die mineralsauren Ammonsalze durch Wasser eine Hydrolyse erfahren, entsprechend der geringeren Basicität des Ammoniaks gegenüber den fixen Basen.

Wenn trotzdem die letzteren in stärkeren Verdünnungen sich nicht mit Schärfe titriren lassen, so liegt dies nicht so sehr an dem hydrolysirenden Einfluss des Wassers auf die Salze der Basen, als vielmehr an der hydrolysirenden Wirkung auf den Indicator selbst. Man hat aus diesem Grunde bei starken Verdünnungen überhaupt von der directen Uebertragung der Indicatoren in wässrige Lösungen Abstand genommen und sich des Jodeosins in ätherischer Lösung als Indicator bedient. [1])

Bei der Titrirung schwächerer Säuren mit einem Indicator der ersten und zweiten Gruppe treten ähnliche Erscheinungen hervor, wie sie oben bei den mineralsauren Ammonsalzen erwähnt wurden. Dass die essigsauren Alkalien auf die Indicatoren der Gruppe I und II alkalisch reagiren, ist, wie das schon wiederholt in der Litteratur hervorgehoben wurde, eine Folge der Zerlegung dieser Salze in ihren Säure- und Basenbestandtheil, von welchen der stärkere Bestandtheil, die Base, auf den Indicator zur Wirkung kommt.

Die bei der Gruppe III erwähnten [2]) hydrolytischen Erscheinungen sind vielfach dem Einfluss der Kohlensäure der Luft zugeschrieben

[1]) Foerster und Mylius, diese Zeitschrift 31, 249.

[2]) Am angeführten Orte S. 62 und 65.

worden. Dass aber zum Beispiel das Erblassen einer schwach alkalischen, durch Phenolphtaleïn roth gefärbten Lösung lediglich auf den hydrolytischen Einfluss des Wassers zurückzuführen ist, lässt sich durch folgende Versuche beweisen:

I. Gibt man zu 100 *cc* Wasser zuerst 4 Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung (0,5 *g* Phenolphtaleïn in 1 *l* 50 procentigen Alkohols), dazu 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, im vorliegenden Falle = 0,08 *cc*, so tritt an der Einfallstelle der Lauge momentan scharfe Röthung auf, die beim Umrühren schnell verschwindet.

II. Gibt man zu 100 *cc* Wasser zuerst 2 Tropfen derselben Natronlauge, rührt um und fügt dann, nachdem die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, 4 Tropfen der alkoholischen Phenolphtaleïnlösung hinzu, so tritt überhaupt keine Rothfärbung auf.

III. 100 *cc* Wasser werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen, welches mit einem dreifach durchbohrten Stopfen — zum Zu- und Abführen von Luft und zum Zutropfen von Flüssigkeiten — verschlossen ist, mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge versetzt. Die über der Flüssigkeit befindliche Luft wird nun durch einen, mittelst Natronlauge und Barytwasser von Kohlensäure befreiten Luftstrom verdrängt; es wird hierbei jegliches Schütteln oder Bewegen der Flüssigkeit vermieden. Hat man genügend lang kohlensäurefreie Luft durch das Gefäss geleitet, so schüttelt man kräftig um und gibt mittelst eines Tropftrichters Phenolphtaleïn hinzu, ohne jedoch Luft zutreten zu lassen. Auch hier bleibt die Flüssigkeit farblos. Versuch I und II beweisen, dass durch Phenolphtaleïn nur da die alkalische Reaction angezeigt wird, wo das Alkali in relativ grösserer Menge vorhanden ist, dass aber die Rothfärbung sofort schwindet, wenn das Alkali unter die Gesammtmenge des Wassers vertheilt wird.

Versuch III zeigt, dass diese Erscheinungen von der Kohlensäure der Luft unabhängig sind. Auch ein geringer Gehalt der Titrirlauge an Kohlensäure, beziehungsweise Carbonaten, übt auf die Titrirungen keinen störenden Einfluss aus.

Was hier vom Phenolphtaleïn gesagt ist, gilt ebenso für sämmtliche übrigen Indicatoren der dritten Gruppe. Das Wasser wirkt auf dieselben wie eine Säure, in geringen Verdünnungen allerdings fast unmerklich, in stärkeren Verdünnungen aber derartig, dass eine absolut scharfe

Titrirung unmöglich wird, und dass man immerhin eine quantitativ wohl zu berücksichtigende Menge Lauge nothwendig hat, um die hydrolisirende Wirkung des Wassers zu überwinden.

Umgekehrt sind die Erscheinungen bei den Indicatoren der ersten Gruppe. Versetzt man eine grössere Menge Wasser — etwa $^1/_2\,l$ — mit einer neutralen Lackmoidlösung, so wird die Flüssigkeit entschieden blau gefärbt. Man braucht etwa 0,3 *cc* einer Zehntel-Normalschwefelsäure, um die Flüssigkeit auf die neutrale Uebergangsfarbe zu stellen. Eben so viel Säure braucht man, um einer mit Methylorange gelb oder mit Congoroth roth gefärbten Wassermenge von $^1/_2\,l$ die orangefarbene, beziehungsweise violette Uebergangsfarbe zu geben. Diese Thatsache erklärt sich nur durch die, wenn auch äusserst geringe, Dissociation des Wassers in seine Jonen H und OH. Da die Indicatoren der ersten Gruppe gegen schwache Säuren unempfindlich sind, so kommt hier nur der basische Bestandtheil des Wassers, das H-Atom, zur Wirkung. Wir finden deshalb bei Gegenwart von viel Wasser in der ersten Gruppe alkalische Reaction.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrirter Jodlösung.

Von

M. Scholtz.

Die Entgegnung Kippenberger's auf meine in dieser Zeitschrift und ausführlicher im Archiv der Pharmacie [1]) erschienene Abhandlung über die Benutzung der Alkaloidsuperjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide würde mich zu einer Erwiderung nicht veranlassen, da sie nach keiner Richtung hin eine Widerlegung des von mir geführten Nachweises der Unbrauchbarkeit der erwähnten Methode enthält, wenn sie nicht geeignet wäre, bei dem Leser, welchem nicht sämmtliche früheren, hierauf bezüglichen Abhandlungen vorliegen, den Anschein zu erwecken, als sei es Herrn Kippenberger gelungen, einzelne der zwischen unseren Resultaten vorhandenen Verschiedenheiten zu erklären, ohne seine Methoden preiszugeben.

[1]) Archiv d. Pharmacie **237**, 70.

Bezüglich der ersten von mir kritisirten Methode sagt Kippenberger: »Die von Scholtz erhaltenen analytischen Zahlenresultate, welche von meinen Mittelzahlen aus verschiedenen Versuchen theilweise erheblich abweichen, erklären sich dadurch, dass Scholtz mit einer Jodlösung gearbeitet hat, die andere Jodkaliummengen enthielt als die von mir benutzte«. Diese Erklärung ist nicht stichhaltig. Kippenberger hat mit einer $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung gearbeitet, und auch meine Versuche sind mit der üblichen $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung ausgeführt worden, das heisst, mit einer Lösung, welche 6,35 *g* Jod und 10 *g* Jodkalium im Liter enthält. Aber auch ein verschiedener Gehalt der Lösungen an Jodkalium und ein Einfluss dieser Verschiedenheit auf das Resultat würde noch keineswegs erklären, weshalb die von Kippenberger ausgeführten Analysen bei sämmtlichen untersuchten Alkaloiden (mit alleiniger Ausnahme des Brucins) stimmende Zahlen gaben, da der Jodkaliumgehalt, den die Jodlösung besitzen muss, damit auf 1 Molecül Alkaloid gerade 3 Atome Jod verbraucht werden, nothwendigerweise für jedes Alkaloid ein verschiedener sein und ausserdem bei einem Wechsel des Mengenverhältnisses zwischen Alkaloid und zugesetzter Jodlösung ebenfalls wechseln muss. Wäre das nicht der Fall, so läge ja eine höchst einfache Methode zur Titration der Alkaloide vermittelst Jodlösung von dem erforderlichen Jodkaliumgehalt vor.

Bemerkenswerth ist es, dass die Zahlen, deren Unrichtigkeit ich nachgewiesen habe, jetzt auf einmal Mittelwerthe verschiedener Versuche darstellen sollen, wovon in der Originalabhandlung mit keinem Wort die Rede ist.

Auch die von Kippenberger mit verschiedenen Mengen der Jodlösung oder mit wechselnden Mengen desselben Alkaloids ausgeführten Versuche, welche in Anbetracht der Thatsache, dass der Verbrauch an Jod bei vermehrter Anwendung von Jodlösung steigt, unter keinen Umständen richtig sein können, bleiben unerklärt. Wenn Kippenberger demgegenüber sagt: »Nach wie vor halte ich eingestellte Jodlösungen zur titrimetrischen Ermittelung von Alkaloiden für theoretisch richtig«, so erscheint eine weitere Erörterung allerdings zwecklos.

Die Existenz des Atropinsuperjodids von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3 . HJ . J_2$ habe ich nicht bezweifelt, sondern nur seine Entstehung unter den bei der Titration innegehaltenen Bedingungen, worauf es allein ankommt. Gerade Jörgensen, auf welchen sich Kippenberger beruft, hat

nachgewiesen, dass hierbei ein Tetrajodid, $C_{17}H_{23}NO_3 . HJ . J_4$ entsteht.[1])

In Bezug auf die zweite von mir kritisirte Methode, bei welcher die Titration nach Zusatz von Jodsilber-Jodkaliumlösung vorgenommen wird, vermeidet es Kippenberger ebenfalls, auf den Kernpunkt, nämlich darauf einzugehen, dass meine Versuche unter ganz denselben Bedingungen ausgeführt worden sind wie die seinigen und doch zu ganz anderen Resultaten geführt haben. Die Frage, ob die Abweichungen meiner Resultate von den theoretischen Werthen durch die Löslichkeit der Superjodide in der Jodsilber-Jodkaliumlösung oder durch die Bildung von Doppelsalzen veranlasst worden sind, dürfte für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode von geringem Einfluss sein; jedenfalls ist erwiesen, dass der Verbrauch an Jod von vier verschiedenen Factoren abhängig ist, nämlich 1) von der Menge des Alkaloids, 2) von der Menge der Jodlösung, 3) von der Menge der Jodsilber-Jodkaliumlösung und 4) von der Dauer der Einwirkung. Damit dürfte die Unbrauchbarkeit der Methode wohl zur Genüge bewiesen sein.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass mich Herr Gordin, der kürzlich in Gemeinschaft mit Prescott eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Alkaloide unter Benutzung der jodreichsten Superjodide veröffentlicht hat,[2]) freundlichst darauf aufmerksam machte, dass Prescott schon im Jahre 1896 auf Grund theoretischer Erwägungen und praktischer Versuche in Bezug auf die Kippenberger'schen Methoden zu Schlussfolgerungen gelangt ist, welche mit den meinigen übereinstimmen.[3])

Breslau, April 1899.

Zur quantitatıven Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung.

Von

C. Kippenberger.

Auf die vorstehende Entgegnung von Scholtz[4]) und auf die im vorigen Hefte erschienene Abhandlung desselben Autors[5]), welche sich im sachlichen Theile mit der im Archiv der Pharmacie erschienenen Publication deckt, gebe ich folgende Erwiderung:

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] 8, 329.
2) The Journal of the American chemical Society 1898, No. 9.
3) Pharmaceutical Review 1896, No. 8.
4) S. 278.
5) S. 226.

1. Dem Wortlaute von Scholtz mich anschliessend: »um dem Leser, welchem nicht sämmtliche früheren, hierauf bezüglichen Abhandlungen vorliegen«, zu zeigen, dass ich allerdings annehme, es sei mir gelungen, die Angriffspunkte von Scholtz, soweit dieselben hier in Betracht zu ziehen sind, abzuschlagen, recapitulire ich die hier wichtig erscheinenden Befunde meiner Untersuchungen und derjenigen von Scholtz.

Meine Untersuchungen ergaben:

a) dass bei der Einwirkung von Jodlösung auf die Alkaloidsalze der von anderen Chemikern früher angenommene und bei den Analysen berechnete Werth von 2 Jod für 1 Molecül Alkaloidsalz fast bei allen Alkaloiden nicht zu erreichen sein wird, da je nach dem Jodkaliumgehalt der Jodlösung der Verbrauch an Jod schwankt zwischen rund 2,5 bis 4,0 Jod an Stelle von 2 Jod und dass dementsprechend »die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung nur so geschehen kann, dass man die Jodlösung gegen die den Versuchsbedingungen entsprechende frisch bereitete Alkaloidlösung einstellt«;

b) dass sich die verschiedenen Jodsalze in ihrer Wirkung bei dieser Reaction verschieden verhalten, was sich durch Dissociationsvorgänge erklärt;

c) dass der Einfluss von viel überschüssiger Jodlösung im wesentlichen Mehrverbrauch an Jod zum Ausdruck kommt;

d) dass die Wahl der Säure und ihre Menge eine bemerkenswerthe Veränderung im Verbrauche an Jod zur Folge hat.

Hierzu habe ich 217 analytische Versuche angegeben.

Die Versuche von Scholtz haben ergeben, dass

bei Anwendung von Jodlösung verschiedenartige Mengen an Jod verbraucht werden, je nachdem der Ueberschuss an Jodlösung mehr oder weniger gross gewählt ist.

Dieser Befund von Scholtz, welchen er gegenüber meiner Originalarbeit als seine »Erfahrungen« bezeichnet[1]) fällt voll und ganz mit meinen oben unter c) angedeuteten und in meiner Originalarbeit auf Grund sehr zahlreicher analytischer Belege gegebenen Resultaten zusammen. Das diesbezügliche, von Scholtz erbrachte Zahlenmaterial

---

[1]) S. 227.

muss den die Resultate meiner Originalarbeiten nicht kennenden Leser auf völlig unrichtige Beurtheilung des sachlichen Theiles der Polemik führen.

Von meinen oben erwähnten 217 analytischen Versuchen meiner Originalarbeit greift Scholtz 12 Versuche heraus, bei denen ich eine mit Jodkalium auf den Verbrauch von 3 Jod für 1 Molecül des jeweiligen Alkaloidsalzes eingestellte Jodlösung benutzte; diese Versuche hatte ich vorausgeschickt, um der in der Analyse früher üblichen Annahme, dass stets nur 2 Jod für 1 Molecül Alkaloidsalz verbraucht werden, gegenüber zu treten. In den darauf folgenden 203 Versuchen habe ich unter genauer Angabe der Quantität von Jodkalium, von Säure, Wasser und natürlich auch von Jod die eintretenden Verhältnisse klar zu legen versucht.

Dass bei den erwähnten 12 Versuchen die Einstellung mittelst Jodkaliums geschehen, ist

a) in meiner Originalarbeit gelegentlich angegeben worden und wird wohl auch ausführlich illustrirt durch die Resultate, welche in den 203 Versuchen wiedergegeben sind,

b) von einem anderen Chemiker, unabhängig von mir, auch nur so verstanden worden und in diesem Sinne in der Litteratur wiedergegeben (siehe meine erste Entgegnung),

c) von mir in meiner ersten Entgegnung nochmals scharf betont und mit Commentar versehen worden.

Nachdem daraufhin Scholz zur Aufrechterhaltung seines Angriffs es für richtig befindet, mir die stattgefundene Benutzung einer anderen Jodlösung vorzuschreiben als die, welche ich in ihrer Zusammensetzung wiederholt angegeben habe, so würde sich wohl eine nunmehrige Antwort nicht mehr auf wissenschaftlichem Gebiete zu bewegen haben.

Die von Scholtz in der vorstehenden Entgegnung gegebene Bemerkung: dass bei Anwendung von vermehrten Mengen an Jodlösung die von mir angegebenen Resultate ja »unter keinen Umständen« richtige sein können, kann sich nur auf einen Versuch mit Papaverin beziehen, wie dies auch aus seinen Angaben im Archiv der Pharmacie zu ersehen ist, wo er dem diesbezüglichen Zahlenmaterial noch Bemerkungen zugefügt hat. Zufällig habe ich nun einmal die diesbezüglichen Zahlen der vor fast 5 Jahren durchgeführten Analysen in der Publication mit

den von Scholz gemachten Angaben verglichen, und da haben sich ganz merkwürdige Dinge ergeben.

Zunächst citire ich aus meiner betreffenden Tabelle folgenden Druck:

1. 20 *cc* Papaverinlösung (= 0,1 Papav.) + 21,7 *cc* $^1/_{20}$ N-Jodlösung; nach 25 Minuten 20,85 *cc* des Filtrates mit $^1/_{20}$ N-Thiosulfatlösung titrirt, verbrauchten: 1,8 *cc* der letzteren Lösung. 2 × 1,8 = 3,6; mithin sind: 18,1 *cc* Jodlösung in Wirkung getreten. Theoretisch berechnen sich hier: 17,7 *cc*.
2. 20 *cc* derselben Papaverinlösung + 26,1 *cc* $^1/_{20}$ N-Jodlösung; nach 25 Minuten 23,05 *cc* des Filtrates mit $^1/_{20}$ N-Thiosulfatlösung titrit, verbrauchten 1,9 *cc* an letzterer; mithin sind: 17,9 *cc* Jodlösung in Wirkung getreten.

So liegt der Druck vor. Nun rechne man den 2. Versuch nach: 2 × 1,9 = 3,8. Diese Zahl von 26,1 subtrahirt ergibt: 22,3 *cc* Jodlösung (nicht 17,9). Scholtz hat unter Anwendung derselben Menge Papaverin und Jod wie in diesem Versuche, aber unter Anwendung von anderen Mengen Jodkalium, vielleicht auch anderen Mengen von Säure, laut seiner Angabe im Archiv der Pharmacie: 23 *cc* $^1/_{20}$ N-Jodlösung verbraucht. Es liegt hier also ganz deutlich ein Druck- oder Schreibfehler vor und mein Resultat stimmt voll und ganz mit »normalen« Verhältnissen, also auch mit dem zu erwartenden analytischem Befund überein.

Dass Scholtz diesen Druck- oder Schreibfehler übersehen hat, trotzdem er sich gerade auf dieses Experiment wiederholt stützt, sogar die Zahlen, exclusive der von Thiosulfatlösung, citirt, nehme ich selbstredend ohne Weiteres an.

Nachträglich habe ich denn auch einmal verglichen, in wie weit die von Scholtz erhaltenen Resultate von den meinigen differiren. Ich finde da unter den verschiedenen Zahlen von Scholtz ausser den obigen Papaverinversuchen nur 2 weitere Beispiele, die in der Anwendung von Alkaloid und Jod — nicht aber von Jodkalium — nach den im Archiv der Pharmacie gemachten Angaben von Scholtz sich mit den meinigen decken.

1. 0,06 *g* Strychnin + 12,4 *cc* Jodlösung verbrauchten bei mir 10,6 *cc* Jodlösung, während 10,8 *cc* der genauen Einstellung entsprechen. Scholtz verbrauchte bei Anwendung seiner Jodlösung zufällig genau dieselbe Menge Jod, nämlich 10,6 *cc*.

2. 0,2 *g* Atropin + 36,3 *cc* Jodlösung verbrauchten bei mir 31,1 *cc* Jodlösung, sich deckend mit dem bei der Einstellung mit Jodkalium vorausgesehenen Resultate. Scholtz verbrauchte 35,9 *cc*. In diesem Beispiele besteht also thatsächlich eine Differenz, die sich mit meiner Angabe, dass in den erwähnten 12 Versuchen — und darunter befindet sich dieses Beispiel — gegen das jeweilige Alkaloid mit Jodkalium eingestellte Jodlösung angewendet wurde, erklärt.[1])

Alle anderen für die Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf Alkaloide von Scholtz gegebenen Zahlen beziehen sich auf die Verhältnisse, welche bei Anwendung von Jodlösung in grossem Ueberschusse eintreten und sind Beispielen entnommen, mit denen er meine analytischen Befunde durchaus nicht angreifen kann, da sie in der Theorie genau dasselbe ergeben haben wie die diesbezüglichen vielen Versuche von mir, bei denen ich genau angegeben habe, wie viel Alkaloid, Jodkalium, Jod, Wasser und Säure in Wirkung traten, und wie lange die Dauer der gegenseitigen Einwirkung der Reagentien beobachtet wurde.

Uebrigens glaube ich heute auch Folgendes anschliessen zu müssen:

Jeder Chemiker, der auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie durch Studium oder Praxis bekannt ist, weiss, dass zur quantitativen Abscheidung der Alkaloide in gerichtlichen Fällen Jodlösungen angewendet werden, die ganz andere Jodkalium-, beziehungsweise Jodwasserstoffsäuremengen enthalten als die bei den oxydationsanalytischen Versuchen zumeist benutzte Jodlösung.

Unter Angabe der Gründe, warum dieses geschieht, sind Vorschriften zu derartigen Jodlösungen zum Beispiel von Bouchardat, Dragendorff, Dittmar und Anderen, in den letzten Jahren auch von mir, für bestimmte Zwecke gegeben worden. Ich würde deshalb, als Specialist auf gerichtlich-chemischem Gebiete, nur Unkenntniss der Litteratur zum Ausdruck gebracht haben, wenn ich mir diese Thatsache bei meinen ersten Versuchen nicht zu Nutzen gemacht hätte und dieses umsomehr, als diese Arbeiten ausdrücklich für gerichtlich-chemische Fälle bestimmt sind. Ganz nebenbei will ich andeuten, dass der Ver-

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass hier auch noch die von mir angegebene — auch von Scholtz bestätigte — geringe Löslichkeit des Atropinsuperjodids, die nach meinen analytischen Befunden durch Zufuhr grösserer Mengen überschüssigen Jodes herabgedrückt wird, eine Rolle spielt.

brauch an Jodkalium zur Herstellung auch der in der Oxydationsanalyse gebräuchlichen Jodlösung ein wechselnder sein kann und wird. Der Zufall hat es gefügt, dass zum Beispiel Scholtz, dessen Jodlösung ich durch seine vorstehende Publication in der Zusammensetzung kennen gelernt habe, eine Jodkaliummenge angewendet hat, die um $^1/_3$ von der Menge differirt, die in den meisten Lehrbüchern zur Herstellung der Jodlösung empfohlen und in dieser Zusammensetzung für besagten Zweck wohl auch in vielen Laboratorien angewandt wird.[1])

2. Jeder Chemiker, welcher sich mit dem Alkaloidnachweis in forensischen Fällen praktisch beschäftigt auch jeder, der sich in dieses Gebiet durch experimentelles Studium eingearbeitet hat, weiss, dass das Alkaloid schliesslich als Verdunstungsrückstand der Lösung vorliegt, und dass dessen Reinigung bei sachgemässer Arbeit soweit gediehen ist, dass die Verunreinigung durch Körper, die mit Jod zu unlöslichen Verbindungen zusammentreten, eine sehr minimale ist.

Es fällt wohl nicht schwer, alsdann eine Alkaloidlösung herzustellen, die annähernd gleiche procentuale Zusammensetzung hat als die aus dem isolirten und gewogenen Alkaloid der forensischen Untersuchung hergestellte Lösung. Dass man alsdann immer nur ein Alkaloid unter Händen hat, versteht sich für den Fachmann ebenfalls von selbst, da die Analyse für den seltenen Fall, dass sich mehrere Alkaloide vorfinden, eine Trennung derselben vorschreibt.

Diese Angaben scheinen mir gegenüber den von Scholtz mit Bezug auf die Einstellung wiederholt gegebenen Bemerkungen (siehe Archiv) nothwendig. Uebrigens schreiben die neueren Jodmethoden von Prescott und Gordin ja auch bestimmte procentuale Verhältnisse der Alkaloidlösung vor, ohne welche die Methode ungenau ist, und es fiele mir nicht schwer, eine Anzahl anderer analoger Beispiele anzuführen; ich erinnere so nur an die Bestimmung der Jodabsorptionszahl bei Fetten.

3. Nach der Wiedergabe der von mir in Gleichungen formulirten Vorgänge äussert sich Scholtz: »Es ist mithin unverständlich, was durch die Zirkelreaction erklärt werden soll.«

Ich stelle diesem Angriffe von Scholtz meine eigene diesbezügliche, direct nach der Gleichung in der Originalarbeit gegebene Erklärung wörtlich gegenüber:

---

[1]) Die von Scholtz für Jodkalium im Manuscript angegebene Zahl: 15, ist von demselben bei der Correctur in 10 umgeändert worden. C. K.

»Die Jodwasserstoffsäure hat sich lediglich unter dem Einflusse der gegenseitigen Einwirkung von Jod und Alkaloid gebildet, sie wird also auch sofort im Entstehungsmomente von dem Alkaloid gebunden — weil durch dessen Gegenwart gebildet — worauf sich die unlösliche Superjodidverbindung abscheidet. Die durch die gebildete Jodsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure oder jodwasserstoffsaurem Salz — hier Jodkalium — und Säure ausgeschiedene Jodmenge ist äquivalent der zur Bildung jodwasserstoffsauren Alkaloids ehedem in Wirkung tretenden Menge freien Jods, und man sollte nun denken, dass sich dieselbe in der Flüssigkeit wieder lösen werde, somit scheinbar nur zwei Atome Jod zur Bildung des unlöslichen Alkaloidsuperjodids verbraucht werden. Hiergegen sprechen die analytischen Zahlenresultate und weitere, bei den einzelnen Versuchen gemachte Beobachtungen.«

Bezüglich der letzteren muss ich auf meine gesammte Originalarbeit verweisen.

4. Scholtz stellt am Schlusse seiner Abhandlung meinen unter der Anwendung von Jodsilber-Jodkaliumlösung und Jodlösung den gegebenen Verhältnissen angepassten Erörterungen Folgendes gegenüber: »während thatsächlich Chlorsilber durch Schütteln mit einer Lösung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid in Jodsilber übergeführt wird.« Es bildet sich hier also Alkaloidhydrochlorid. Ich habe das Experiment nicht gemacht, da ich bis jetzt keine zu diesem Experiment passende säurefreie Alkaloidhydrojodidlösung in Folge der Schwerlöslichkeit dieses Salzes herstellen konnte.

Im ersten Theile seiner Abhandlung hingegen bestreitet Scholtz die Richtigkeit meiner Theorie, welche aussagt, dass bei Gegenwart von Jod die Reaction zwischen Alkaloidhydrochlorid und Jodkalium nicht quantitativ zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid führe und dass hier auch schon das freie Jod der Jodlösung in Wirkung trete.

Ich überlasse es dem denkenden Leser, ob seitens Scholtz hier ein Widerspruch in der Theorie der Wirkung der Jodsalze vorliegt oder nicht.

5. Bezüglich der Anwendung von Jodsilber-Jodkaliumlösung bei der titrimetrischen Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung, muss ich auch heute auf den Wortlaut meiner ersten Erwiderung verweisen.

6. Die von Scholtz am Schlusse seiner Abhandlung herangezogene Arbeit von Prescott veranlasst mich zu der Mittheilung, dass diese mir genau bekannte Arbeit[1]) sich über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit meiner Methoden gar nicht ausspricht, dass dieselbe vielmehr eine fleissige und viel Interesse verdienende Zusammenstellung und Ergänzung der von den verschiedenen Chemikern beschriebenen Perjodide einzelner Basen darstellt, und dass in ihr die hier in Betracht kommenden Pflanzenalkaloide gar nicht erörtert werden. Erst in späteren Publicationen kommt Prescott gemeinschaftlich mit Gordin[2]) auf Grund experimenteller Versuche zu dem Schlusse dass,

a) wenn man Jodlösung zur Lösung eines Alkaloidsalzes bringt und dafür sorgt, dass stets das Alkaloid im Ueberschusse ist, das niedrigste Perjodid entsteht, dass

b) wenn man die Alkaloidlösung zu einem grossen Ueberschusse der Jodlösung gibt, das höchste Perjodid entstehen kann und dass

c) sich einige dieser höheren Perjodide dabei leicht in niedere Perjodide und freies Jod zersetzen.

Dementsprechend ist von Prescott und Gordin für die Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung jeweilig eine Lösung von annähernd bekanntem Gehalt an Alkaloid und an Säure vorgeschrieben, wobei sich bei einzelnen Alkaloiden die höchste Perjodidverbindung, bei anderen eine niedere Perjodidverbindung bilden soll.

Man vergleiche nun das in dieser Abhandlung von mir unter 1) a—d Gesagte (Seite 281) und man wird mir wohl in der Annahme beistimmen, dass sich Prescott und Gordin in diesen Arbeiten keineswegs der Scholtz'schen Art des Angriffs anschliessen. Dass ein derartiger Angriff von Prescott auch nie beabsichtigt war, glaube ich ebenfalls annehmen zu dürfen.

---

1) Pharm. Review. 1896, S. 123, 148 u. 172.

2) Nach Chem. Centralbl. 1898, Bd. II, S. 113, 512 u. 861.

Mantelkühler für Destillirapparate.

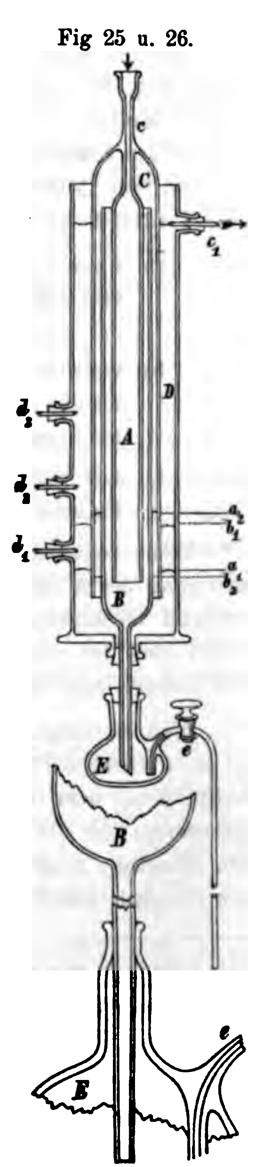
Von

A. Gawalowski.

In Heft 1, Seite 30 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift, habe ich die Construction meines Abdampfapparates beschrieben.

Im Anschluss an diesen und den im Heft 4 Seite 240 veröffentlichten Destillirapparat habe ich einen Kühler construirt, welcher Condensationen unter Druck oder bei Luftverdünnung gestattet und ausserdem auch empfindliche Destillate gegen Berührung mit Dichtungsmitteln (Kork, Gummi oder Asbest) schützt.

Fig 25 u. 26.



Die Dämpfe treten von oben, Figur 25, in der Pfeilrichtung in A ein, werden dort bereits condensirt und fliessen durch B in die neuartige florentiner Flasche E (oder ein sonstiges Auffanggefäss) ab.

Aus E gelangen die Condensationsproducte durch das — bei Destillation in luftverdünntem Raume — heberartig [1]) wirkende, mittelst Hahnes sperr- oder regulirbare Rohr e zum Abfluss in die Sammelflasche.

Die Verbindung zwischen B und E wird mittelst Korks oder Einschliffs (wie Figur 26 genauer veranschaulicht) bewirkt.

A hat überdiess eine Sperrglocke C, die entweder mittelst Korks oder direct bei c angesetzt ist.

Der ganze Mantelkühler ist in den Hohlcylinder D eingesetzt. In diesem befindet sich Quecksilber, Oel, Paraffinöl oder Glycerin etc., je nach dem speciellen Zweck, als Sperrflüssig-

---

[1]) Das Abflussrohr e ist in diesem Falle so lang zu wählen, dass die Wirkung des Hebers stärker ist als die Verdünnung in B, beziehungsweise in E.

keit. Durch die Tubulaturen d_1, d_2, d_3 tritt Kühlwasser ein und bei c_1 aus.

Je nachdem der Kühlwassereintritt bei d_1, d_2 oder d_3 erfolgt, wird in dem Kühler Dampfspannung oder Vacuum erzielt, was durch den Stand der Sperrflüssigkeit bei a_2 b_1, beziehungsweise a_1 b_2 direct angezeigt und an einer an der Cylinderwandung von C angebrachten Millimeter-Theilung abgelesen, respective controlirt werden kann. Ueberdies wird die Spannung oder Luftverdünnung noch durch höher oder tiefer Stellen von A beliebig modificirt und regulirt.

Reinigungsapparat für den bei Verbrennungen benutzten Luft- und Sauerstoffstrom.

Von

Fr. Bolm.

Die jetzt sehr viel angewendete Methode der Verbrennung im beiderseits offenen Rohre erfordert Luft und Sauerstoff, welche von Wasser und Kohlensäure frei sein müssen. Zur Reinigung dieser Gase, die am besten aus Gasometern entnommen werden, dienen sehr verschiedenartige Apparate, welche aber alle neben Vortheilen auch Nachtheile aufweisen. Theils ist die Form wenig compendiös, theils gibt die Verwendung vieler Stopfen zu Undichtigkeiten Veranlassung, theils sind die Apparate sehr zerbrechlich, theuer und vielfach schwer zu reinigen.

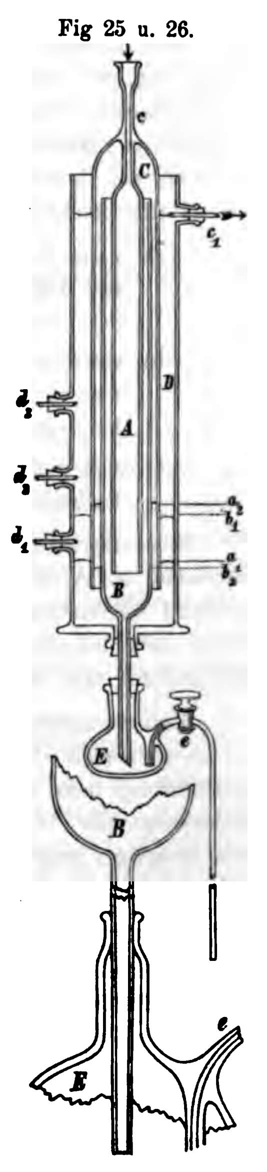
Ich habe mich nun bemüht, einen Reiniger zu construiren, der möglichst viele Vortheile in sich vereinigt. An der Hand der Figuren 27 und 28 sei der Apparat kurz beschrieben: Er besteht aus zwei gleichen Röhrensystemen, von denen eins für die Reinigung des Sauerstoffs, eins für die der Luft dient. Jedes Röhrensystem setzt sich zusammen aus einem mit Schwefelsäure beschickten Cylinder a, zwei mit gekörntem Natronkalk gefüllten U-Röhren c und d und zwei eng ausgezogenen geraden Röhren b und e, welche calcinirtes Chlorcalcium enthalten. Die Glasröhren werden von möglichst gleicher Weite genommen und eben abgeschnitten, damit man sie nach der Füllung dicht aneinander passen und mit Gummischläuchen verbinden kann. Diese Schläuche werden noch mit Collodium überstrichen und geben dann einen vollkommen gasdichten Verschluss. Das Rohr b kann man statt mit calcinirtem

Mantelkühler für Destillirapparate.

Von

A. Gawalowski.

Fig 25 u. 26.



In Heft 1, Seite 30 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift, habe ich die Construction meines Abdampfapparates beschrieben.

Im Anschluss an diesen und den im Heft 4 Seite 240 veröffentlichten Destillirapparat habe ich einen Kühler construirt, welcher Condensationen unter Druck oder bei Luftverdünnung gestattet und ausserdem auch empfindliche Destillate gegen Berührung mit Dichtungsmitteln (Kork, Gummi oder Asbest) schützt.

Die Dämpfe treten von oben, Figur 25, in der Pfeilrichtung in A ein, werden dort bereits condensirt und fliessen durch B in die neuartige florentiner Flasche E (oder ein sonstiges Auffanggefäss) ab.

Aus E gelangen die Condensationsproducte durch das — bei Destillation in luftverdünntem Raume — heberartig [1]) wirkende, mittelst Hahnes sperr- oder regulirbare Rohr e zum Abfluss in die Sammelflasche.

Die Verbindung zwischen B und E wird mittelst Korks oder Einschliffs (wie Figur 26 genauer veranschaulicht) bewirkt.

A hat überdiess eine Sperrglocke C, die entweder mittelst Korks oder direct bei c angesetzt ist.

Der ganze Mantelkühler ist in den Hohlcylinder D eingesetzt. In diesem befindet sich Quecksilber, Oel, Paraffinöl oder Glycerin etc., je nach dem speciellen Zweck, als Sperrflüssig-

---

[1]) Das Abflussrohr e ist in diesem Falle so lang zu wählen, dass die Wirkung des Hebers stärker ist als die Verdünnung in B, beziehungsweise in E.

keit. Durch die Tubulaturen d_1, d_2, d_3 tritt Kühlwasser ein und bei c_1 aus.

Je nachdem der Kühlwassereintritt bei d_1, d_2 oder d_3 erfolgt, wird in dem Kühler Dampfspannung oder Vacuum erzielt, was durch den Stand der Sperrflüssigkeit bei a_2 b_1, beziehungsweise a_1 b_2 direct angezeigt und an einer an der Cylinderwandung von C angebrachten Millimeter-Theilung abgelesen, respective controlirt werden kann. Ueberdies wird die Spannung oder Luftverdünnung noch durch höher oder tiefer Stellen von A beliebig modificirt und regulirt.

Reinigungsapparat für den bei Verbrennungen benutzten Luft- und Sauerstoffstrom.

Von

Fr. Bolm.

Die jetzt sehr viel angewendete Methode der Verbrennung im beiderseits offenen Rohre erfordert Luft und Sauerstoff, welche von Wasser und Kohlensäure frei sein müssen. Zur Reinigung dieser Gase, die am besten aus Gasometern entnommen werden, dienen sehr verschiedenartige Apparate, welche aber alle neben Vortheilen auch Nachtheile aufweisen. Theils ist die Form wenig compendiös, theils gibt die Verwendung vieler Stopfen zu Undichtigkeiten Veranlassung, theils sind die Apparate sehr zerbrechlich, theuer und vielfach schwer zu reinigen.

Ich habe mich nun bemüht, einen Reiniger zu construiren, der möglichst viele Vortheile in sich vereinigt. An der Hand der Figuren 27 und 28 sei der Apparat kurz beschrieben: Er besteht aus zwei gleichen Röhrensystemen, von denen eins für die Reinigung des Sauerstoffs, eins für die der Luft dient. Jedes Röhrensystem setzt sich zusammen aus einem mit Schwefelsäure beschickten Cylinder a, zwei mit gekörntem Natronkalk gefüllten U-Röhren c und d und zwei eng ausgezogenen geraden Röhren b und e, welche calcinirtes Chlorcalcium enthalten. Die Glasröhren werden von möglichst gleicher Weite genommen und eben abgeschnitten, damit man sie nach der Füllung dicht aneinander passen und mit Gummischläuchen verbinden kann. Diese Schläuche werden noch mit Collodium überstrichen und geben dann einen vollkommen gasdichten Verschluss. Das Rohr b kann man statt mit calcinirtem

Chlorcalcium mit sogenanntem calcinirtem Kupfervitriolbimsstein füllen, der durch seine Farbenänderung die nothwendige Erneuerung der Schwefelsäure in a anzeigt. Durch Beklopfen der Röhre d kann man an der Beweglichkeit des gekörnten Natronkalkes sehr wohl erkennen,

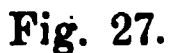
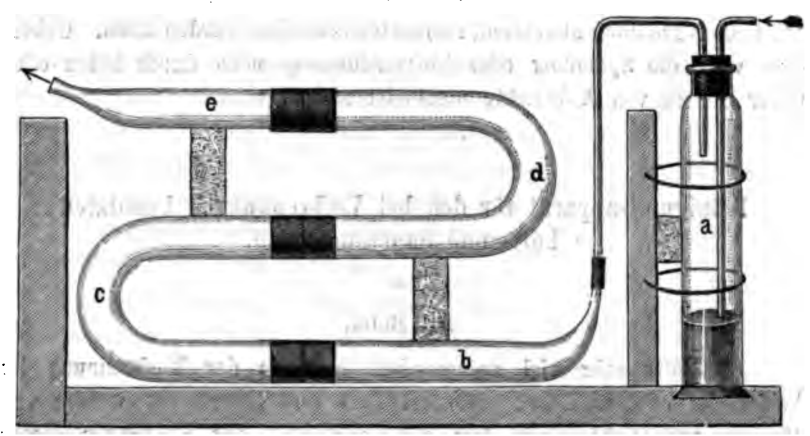
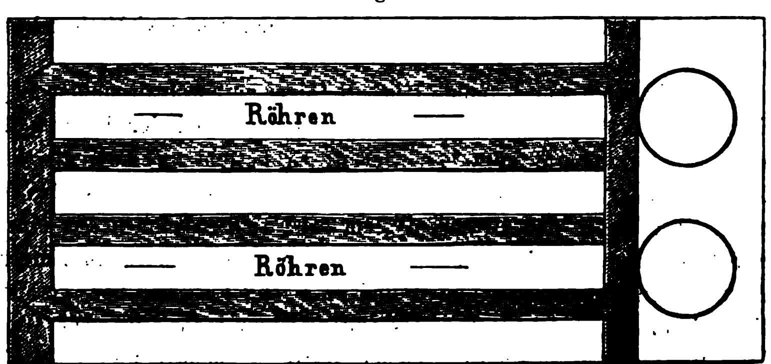


Fig. 27.



ob er schon Kohlensäure aufgenommen hat. Das Ganze wird mit Hülfe von Draht und Korkstückchen an und in einem Holzkasten montirt, dessen Seitenwände in Rillen verschiebbar sind, während die nur mit grosser

Fig. 28.



Reibung beweglichen Scheidewände dazu dienen, die Röhrensysteme festzuklemmen. Der Apparat functionirt tadellos, ist stabil, leicht und billig herzustellen, sowie bequem zu reinigen.

Zur Anwendung der Adsorption zu analytischen Trennungen.

Von

Friedrich Goppelsroeder.

In dieser Zeitschrift **37**, 743—47 in der Notiz von Heinrich Trey: »Nachweis von Cadmium neben Kupfer durch Adsorption« ist erwähnt, dass Verfasser schon 1885 auf Veranlassung von W. Ostwald in ähnlicher Weise wie Friedrich Goppelsroeder[1]) Versuche angestellt habe, durch Adsorptionsvorgänge bewirkte Scheidungen zu analytischen Zwecken zu benutzen.

Ich sehe mich veranlasst daran zu erinnern, dass ich schon seit dem Jahre 1861 mit dieser höchst wichtigen Anwendung der Capillarität bis auf den heutigen Tag beschäftigt bin und diesem Gebiete den Namen Capillaranalyse gegeben habe. Ich wurde zu meinen ersten Versuchen durch einen Vortrag meines Lehrers Schoenbein in einer Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel angeregt: »Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachte Trennungswirkungen«.[2]) Bei der Discussion, welche dem Vortrage Schoenbein's in derselben Sitzung folgte, habe ich meine Ansicht über den Werth solcher Untersuchungen für die analytische Chemie und besonders auch für die Analyse von Farbstoffgemischen ausgesprochen. Ich publicirte meine ersten Resultate schon in demselben Hefte Seite 268—275 der Basler Naturforschenden Gesellschaft, in welchem sich auch die Arbeit Schoenbein's befindet. Der Titel dieser ersten Mittheilung lautete: »Ueber ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen.«

Seither erschienen von mir mehrere Publicationen. Im Jahre 1888/89 publicirte ich in einer längeren Reihe von Aufsätzen in den Mittheilungen der Section für Chemische Gewerbe des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien meine grössere Arbeit »über Capillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen«. Die acht Capitel lauteten: I. Einleitung, II. Ueber Capillaranalyse, III. Anwendung der Capillarerscheinungen in der anorganischen Analyse, IV. Anwendung

---

[1]) Mitth. Technol. Gewerb.-Mus. Wien 1888/89.

[2]) Verhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1861, III. Theil, 2. Heft.

der Capillarerscheinungen in der organischen Analyse und besonders in der Farbenchemie, V. Anwendung der Capillaranalyse in der hygienischen, sanitätspolizeilichen und gerichtlichen Chemie, VI. Anregung zur Anwendung der Capillarversuche in der pathologisch-chemischen Analyse, VII. Ueber den Nachweis der einzelnen Farbstoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen mit Hülfe der Capillaranalyse, VIII. Ueber das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.

Zu dieser Arbeit liess ich in Mülhausen bei Herren Wenz und Peters Beilagen (79 Seiten) drucken. Seither habe ich die verschiedenen Capitel weiter bearbeitet und ich gedenke noch im Laufe dieses Jahres eine Fortsetzung zu publiciren.

Basel, Wissenschaftliches Privatlaboratorium, Leimenstr. 51.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure.

Von

W. Fresenius und **L. Grünhut.**

Die Untersuchung einiger Medicamente auf ihren Gehalt an salicylsaurem Natron veranlasste uns, die bisher vorgeschlagenen Methoden der Salicylsäurebestimmung einer Nachprüfung zu unterziehen. Dieselbe erstreckte sich auf das Verfahren der Ausschüttelung, auf die jodometrische Methode von J. Messinger und G. Vortmann und auf die Titration mit Bromlösung nach Fr. Freyer. Nur das letztgenannte Verfahren befriedigte uns. Wir glauben, dass unsere Ergebnisse auch andere Fachgenossen interessiren können, und theilen sie in der Folge kurz mit.

Ausschüttelungs-Methode.

Zu diesen, wie zu den folgenden Versuchen diente eine Probe von salicylsaurem Natron, deren Reinheit nicht nur durch qualitative Reactionen sondern auch durch eine quantitative Natronbestimmung festgestellt war. Letztere ergab 19,46 % Na_2O (berechnet 19,39 %).

Zur Bestimmung der Salicylsäure wurden 0,3017 *g* des Salzes in 30 *cc* Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit so viel Schwefelsäure angesäuert, dass alle Salicylsäure in Freiheit gesetzt war, und dann viermal mit je 25 *cc* Chloroform ausgeschüttelt. Auf diese Weise liess sich alle Salicylsäure der wässrigen Lösung entziehen, denn eine fünfte Chloroformausschüttelung, welche — wie auch bei den beiden folgenden Versuchsreihen — der Controle halber noch vorgenommen wurde, war bereits salicylsäurefrei. Dies liess sich leicht beweisen, indem man die Chloroformlösung auf dem Wasserbade erwärmte, bis alles Chloroform verdunstet war, die Schale mit warmem Wasser ausspülte und die erhaltene wässrige Lösung mit Eisenchlorid prüfte.

Unter den verschiedenen Lösungsmitteln für Salicylsäure, die zu Gebote standen, wählten wir deshalb Chloroform, weil es specifisch schwerer ist als Wasser. Lässt man die Chloroformschicht unten aus dem Scheidetrichter ablaufen, so kann man die nächste Ausschüttelung direct in demselben Scheidetrichter vornehmen. Bei Anwendung specifisch leichterer Flüssigkeiten, wie Aether oder Petroläther, die oben auf der Lösung schwimmen, wäre die Handhabung minder bequem gewesen.

Die vereinigten vier Chloroformauszüge wurden (im Scheidetrichter) mit wenig Wasser gewaschen und dann in einem Wägeglas bei niedriger Temperatur zur Trockne eingedunstet. Den Rückstand trockneten wir im Wassertrockenschranke weiter. Seine Menge betrug in Procenten der angewandten Substanz

nach	1 stündigem	Trocknen	88,51 %
«	5 «	«	84,04 «
«	7 «	«	83,87 «
«	$9^1/_2$ «	«	81,22 «

Salicylsaures Natron müsste der Theorie nach 86,23 % Salicylsäure liefern. Nach einstündigem Trocknen war also der Rückstand noch feucht. Weitere Ausdehnung der Trockendauer führte zu niedrigeren Werthen. Die Versuche lehrten aber, dass sich hierbei Salicylsäure in solchem Maasse verflüchtigt, dass keine Gewichtsconstanz erreicht werden konnte, so dass nur annähernde Bestimmungen auf diesem Wege möglich sind.

Wir versuchten darauf, ob sich eine Abkürzung der Trockendauer — und damit eine Verringerung des durch die Verflüchtigung bedingten Fehlers — erzielen liesse, wenn man den ersten Eindunstungsrückstand

vor dem Einsetzen in den Trockenschrank in etwas Aether löst und diesen bei niedriger Temperatur abdunstet. Wir glaubten so die letzten Reste von Chloroform, die wegen des hohen specifischen Gewichtes seines Dampfes [1]) nur schwer entweichen, schneller austreiben zu können. Doch liess sich auch bei dieser Versuchsanordnung keine Grenze feststellen, bei welcher bereits alles Lösungsmittel entfernt war, ohne dass gleichzeitig wesentliche Salicylsäuremengen verdampft wären. Wir fanden

nach 1 stündigem Trocknen bei 100° 85,83 %
« 2 « « « « 80,76 «.

M. Saupe [2]) erhielt bei der Bestimmung leicht flüchtiger Fettsäuren gute Resultate, wenn er dieselben nicht im Trockenschranke trocknete, sondern auf demselben. R. Hefelmann und E. Steiner [3]) bestätigten das. Die Anwendung des gleichen Verfahrens auf den Salicylsäurerückstand bewährte sich nicht. Wir erhielten trotz Behandlung mit Aether zu hohe Resultate und die gewogene Salicylsäure roch nach Chloroform. Wir fanden

nach 1 stündigem Trocknen 89,58 %
« 2 « « 88,65 «
« 3 « « 88,65 «.

Eine weitere Versuchsreihe, die wir anstellten, lehrte uns, dass die Schwierigkeiten in Beziehung auf das Trocknen der abgeschiedenen Salicylsäure geringer sind, wenn man sich einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Petroläther zum Ausschütteln bedient. Aber auch hier ist Trocknen auf dem Trockenschrank und Anwendung einer möglichst geringen Menge des Lösungsmittels Bedingung. Dazu kommt die bereits erwähnte Unbequemlichkeit, dass die Ausschüttelungsflüssigkeit oben auf der angewandten Lösung schwimmt. Man müsste also wohl zu sogenannten Scheidebüretten greifen, welche das Volumen der Aether-Petrolätherlösung nach vollendetem Ausschütteln abzulesen gestatten, und dann mit einem aliquoten Antheil weiter arbeiten.

Da wir mittlerweile mit dem unten beschriebenen Verfahren von Freyer zu besseren Resultaten gelangt waren, gaben wir die weitere Bearbeitung der Ausschüttelungsmethoden auf. Die Ergebnisse unserer

[1]) C. Herwig, Poggendorff's Annalen **137**, 35 (1869), bestimmte die Dichte des Chloroformdampfes zwischen 30,4° und 64,8° experimentell zu 4,19.

[2]) Pharm. Centralhalle **31**, 314 (1890); vergl. auch diese Zeitschrift **38**, 264.

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 389 (1898); vergl. auch diese Zeitschrift **38**, 264.

Versuche stehen im Einklang mit der Angabe von Oechsner de Coninck[1]), dass Salicylsäure bereits bei einer Temperatur von 80° bis 85° sublimirt. Auch M. Ripper[2]) sprach sich früher gegen das Verfahren der Ausschüttlung mit Chloroform aus.

Jodometrische Methode.

J. Messinger und G. Vortmann[3]) beobachteten, dass die Phenole bei Einwirkung von Jod auf ihre alkalischen Lösungen Substitutionsproducte liefern, bei welchen Jod sowohl Kernwasserstoffatome als auch Hydroxylwasserstoff ersetzt. Alle drei Oxybenzoësäuren gaben gefärbte Jodverbindungen, von welchen sowohl diejenige der o- als auch die der m-Oxybenzoësäure näher untersucht wurden. Erstere bildet einen schon aus der alkalischen Lösung ausfallenden dunkelrothen, pulverigen Niederschlag, welcher das Alkalisalz eines Jodsalicylsäurejods von der Zusammensetzung $C_6H_3J <^{OJ}_{COOK}$ sein soll. Jodbestimmungen ergaben 61,01, 59,73, 60,56 % (berechnet 59,29 %). Die Verfasser sprechen in ihrer Abhandlung die Hoffnung aus, dass sich die von ihnen studirte Reaction zu einer quantitativen Bestimmung der Phenole werde benutzen lassen. In der That theilten sie später[4]) entsprechende maassanalytische Methoden für Phenol, Thymol, β-Naphtol und Salicylsäure mit, die auch von G. Vortmann in seine Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe[5]) aufgenommen wurden.

Bei Salicylsäure soll man in folgender Weise verfahren. Die alkalische Lösung wird auf 50 bis 60° erwärmt und dann mit einer gemessenen Menge titrirter Jodlösung versetzt. Auf Zusatz der Jodlösung darf nicht sofort ein Niederschlag entstehen; erst wenn die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod schwach gelb gefärbt ist, und man die Temperatur durch vorsichtiges Erwärmen wieder auf 50 bis 60° gesteigert hat, entsteht ein lebhaft roth gefärbter Niederschlag, dessen Menge nach dem nunmehr erfolgenden Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure noch zunimmt. Nach dem Abkühlen bringt man die ganze Reactionsmischung auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt und titrirt in einem

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 357 (1890).
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 349.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2312 (1890).
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2753 (1890).
[5]) Wien, Franz Deuticke 1891, S. 320 u. 401.

aliquoten Antheil des Filtrats das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurück.

Aus dem verbrauchten Jod soll man den Salicylsäuregehalt berechnen. Nach den durch Jodbestimmungen belegten Angaben der ersten Abhandlung hat das Endproduct die Zusammensetzung

$$C_6H_3J < {OJ \atop COOH}$$

die Reaction verläuft also nach der Gleichung

$$C_6H_4 < {OH \atop COOH} + 4\,J = C_6H_3J < {OJ \atop COOH} + 2\,HJ$$

Es würden hiernach 4 Atome Jod einem Molecül Salicylsäure entsprechen. Im Gegensatz hierzu findet man aber in der zweiten Abhandlung ohne weitere Motivirung die Angabe, dass 6 Atome Jod auf ein Salicylsäuremolecül wirken und die Analysen danach zu berechnen seien. Die Verfasser sagen am Schluss: »Was die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge anbetrifft, verweisen wir auf unsere (erste) Abhandlung, welche wir in nächster Zeit ergänzen werden.« Weitere Mittheilungen über Salicylsäure sind jedoch nicht erfolgt; nur hat Vortmann auch in seiner »Anleitung« die Reactionsgleichung ausdrücklich folgendermaassen formulirt:

$$C_6H_4 < {OH \atop COONa} + 3\,NaOH + 6\,J = C_6H_2J_2 < {OJ \atop COONa} + 3\,NaJ + 3\,H_2O$$

Die von Messinger und Vortmann mitgetheilten 8 Beleganalysen stimmen sämmtlich sehr befriedigend; sie sind nach dem Verhältniss $6\,J : C_6H_4 < {OH \atop COOH}$ berechnet.

Die vorstehenden Darlegungen berechtigen zu der Annahme, dass es sehr wesentlich auf die Menge des vorhandenen Alkalis, des Jods und auf alle übrigen Concentrationsverhältnisse ankommen wird, denn von ihnen allein kann es ja nur abhängen, ob nun die Reaction mit 4 J oder mit 6 J stattfindet. Leider haben jedoch die Verfasser bei der Beschreibung ihres Verfahrens jede derartige Angabe unterlassen, mit Ausnahme der einen, dass auf 1 Molecül Salicylsäure mindestens 4 Molecüle Natriumhydroxyd vorhanden sein sollen.

Wir theilen nunmehr die fünf Versuche mit, die wir zur Prüfung dieser Methode unternahmen. Wir berechneten sie unter der Annahme, dass 6 J in Wirkung treten.

Angewandte Substanz: 1,0110 *g* salicylsaures Natron, gelöst zu 100 *cc*.
Titer der Jodlösung: 1 *cc* = 0,0123215 *g* J = 0,00223539 *g* Salicylsäure.
Titer der Thiosulfatlösung: 23,90 *cc* = 25,00 *cc* Jodlösung.

Laufende Nummer	Angewandte Natriumsalicylatlösung *cc*	Normal-Natronlauge *cc*	Zugefügte Jodlösung *cc*	Angesäuert mit Normal-Schwefelsäure *cc*	Aufgefüllt auf *cc*	Vom Filtrat zum Zurücktitriren benutzt *cc*	Zum Zurücktitriren verbrauchte Thiosulfatlösung *cc*	Gefundene Salicylsäure %
1.	30	12,5	125,20	15,0	250	100	14,30	**64,71**
2.	25	12,5	126,71	15,0	250	100	16,30	**74,86**
3.	20	12,5	125,08	15,0	250	100	19,60	**81,61**

Angewandte Substanz: 1,0094 *g* salicylsaures Natron, gelöst zu 100 *cc*.
Titer der Jodlösung: 1 *cc* = 0,0256000 *g* J = 0,00464439 *g* Salicylsäure.
Titer der Thiosulfatlösung: 25,00 *cc* = 25,00 *cc* Jodlösung.

Laufende Nummer	Angewandte Natriumsalicylatlösung *cc*	Normal-Natronlauge *cc*	Zugefügte Jodlösung *cc*	Angesäuert mit Normal-Schwefelsäure *cc*	Aufgefüllt auf *cc*	Vom Filtrat zum Zurücktitriren benutzt *cc*	Zum Zurücktitriren verbrauchte Thiosulfatlösung *cc*	Gefundene Salicylsäure %
4.	20	12,5	125,02	15,0	250	100	33,89	**92,70**
5.	20	12,5	100,00	15,0	250	100	24,30	**90,80**

Die Ergebnisse der Analysen schwankten von 64,71 % bis 92,70 % gegenüber dem berechneten Werth von 86,23 %; sie waren also durchaus ungenügend. Bei den ersten drei Versuchen entstand in der alkalischen Flüssigkeit gar kein Niederschlag, oder fast gar keiner; beim Ansäuern fielen dann gelblichweisse Flocken aus, statt des zu erwartenden rothen pulverförmigen Niederschlags. Versuch 4 und 5 verliefen dagegen in dieser Beziehung normal. Die von uns verwendete Natronlauge war selbstverständlich nitritfrei, wirkte also nicht auf die Jodlösung ein.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass die Methode von Messinger und Vortmann günstigsten Falls nur unter sehr eng umschriebenen, bis jetzt noch nicht näher bekannten Bedingungen richtige Resultate liefern kann, sich vorläufig also nicht zur Anwendung in der analytischen Praxis eignet. Aber selbst nach exacter Feststellung der Bedingungen dürfte ihr Werth ein zweifelhafter bleiben, weil jede kleine, oft kaum zu vermeidende Abweichung die Gefahr grosser Analysenfehler in sich trägt. Wir verzichteten um so mehr auf eine weitere Beschäftigung mit diesem Verfahren, als auch aus einer Arbeit von Thos. R.

Carswell[1]) entnommen werden kann, dass bei der Reaction von Messinger und Vortmann durchaus nicht einheitliche Verbindungen sondern Gemische verschiedener Jodverbindungen entstehen. Unter diesen Umständen scheint es uns empfehlenswerth, auch die analogen Methoden der genannten Autoren zur Bestimmung von Phenol, Thymol und β-Naphtol nicht ohne sorgfältige Nachprüfung zu benutzen.

Titration mit Bromlösung.

Fr. Freyer[2]) theilt mit, dass sich Salicylsäure mit Bromlösung nach dem von W. F. Koppeschaar[3]) für Phenol angegebenen Verfahren titriren lässt. Bringt man Salicylsäurelösung und Bromwasser zusammen, so bildet sich unter der Einwirkung überschüssigen Broms zunächst Tribromphenolbrom[4]) in Form eines gelblich-weissen Niederschlags:

$$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ COOH \end{smallmatrix} + 8Br = C_6HBr_3.OBr + 4HBr + CO_2.$$

Fügt man nunmehr Jodkaliumlösung hinzu, so setzt nicht nur das überschüssige Brom die äquivalente Jodmenge in Freiheit, sondern auch das Tribromphenolbrom wirkt auf Jodkalium ein[5]):

$$C_6HBr_3.OBr + 2KJ = C_6HBr_3.OK + KBr + 2J.$$

Von den ursprünglich verbrauchten 8 Atomen Brom sind also 2 regenerirt worden, beziehungsweise die ihnen äquivalente Jodmenge wurde nachträglich in Freiheit gesetzt und die Berechnung der Analyse geschieht so, als ob nur 6 Atome Brom in Wirkung getreten seien.

Für das Gelingen der Operation ist es nach Freyer nöthig, dass ein Bromüberschuss von circa 100 % vorhanden ist. Nach unseren Erfahrungen genügt auch ein Bromüberschuss von 75 bis 80 %; ein merkliches Herabgehen unter diese Menge veranlasst jedoch leicht zu

---

1) Chemical News **68**, 87 ff. (1893).

2) Chemiker-Zeitung **20**, 820 (1896).

3) Diese Zeitschrift **15**, 243 (1876).

4) Vergl. R. Benedikt, Liebig's Annalen der Chemie **199**, 135 (1879). -- Nach Analogie der von Th. Zincke, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **27**, 537 (1894), **28**, 3121 (1895), gewonnenen Ergebnisse über chlorsubstituirte Phenole ist vielleicht auch diese Verbindung als ein halogensubstituirtes Ringketon der hydroaromatischen Reihe aufzufassen, ihre Constitutionsformel also anders zu schreiben, als es oben im Texte geschehen ist.

5) Vergl. C. Weinreb und S. Bondi, Monatshefte für Chemie **6**, 506 (1885) auch diese Zeitschrift **25**, 428 (1886).

niedrige Resultate. Statt Bromwassers verwendet Freyer gleich Koppeschaar die viel beständigere Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, aus welcher durch Zusatz von Salzsäure Brom in Freiheit gesetzt wird:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,Br + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Seine Lösung enthielt 1,7 *g* Kaliumbromat und 6 *g* Kaliumbromid im Liter; er bestimmte mit je 100 *cc* derselben Salicylsäuremengen von 0,02 bis 0,04 *g* mit gutem Resultate. Die grössten Abweichungen betrugen 0,95 % der Einwage. Bei dem Versuch 0,075 *g* Salicylsäure zu ermitteln betrug der Fehler dagegen — 6,45 %; für diese Substanzmenge war nach seiner Angabe der Bromüberschuss zu gering.

Wir versuchten Freyer's Verfahren mit concentrirteren Bromlösungen und wesentlich grösseren Substanzmengen und erhielten eben so gute Resultate wie er selbst. Eine Methode, die unter so verschiedenen Bedingungen immer gleich gute Ergebnisse lieferte, darf wohl für sicher gehalten und allgemein empfohlen werden. Wir beschreiben nunmehr unsere Versuche, aus denen man zugleich die Einzelheiten der Arbeitsweise, wie sie in der Hauptsache bereits von Freyer angegeben wurden, entnehmen möge.

Die erforderliche Menge der Bromsalzlösung wird mit 300 *cc* Wasser verdünnt und mit 30 *cc* verdünnter Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,10) zersetzt. In diese Mischung lässt man unter Umrühren die etwa 1 procentige Lösung der zu untersuchenden Substanz einfliessen. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag. Man lässt unter zeitweiligem Umrühren etwa 5 Minuten stehen, fügt dann 30 bis 40 *cc* 10 procentige Jodkaliumlösung hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung. Freyer macht mit Recht darauf aufmerksam, dass man hierbei Stärkekleister erst dann zusetzen darf, wenn die Flüssigkeit bereits nahezu entfärbt ist. Im anderen Falle geschieht es leicht, dass Jodstärke durch Adsorption auf der Oberfläche des flockigen Tribromphenol-Niederschlages verdichtet wird und sich der Titrirung entzieht. Eine ähnliche Erscheinung — nämlich Blaufärbung des Niederschlages nach dem Jodkaliumzusatz [1]) — beobachteten wir auch dann, wenn ein sehr grosser Bromüberschuss angewendet wurde

[1]) Diese Blaufärbung tritt bereits ohne Stärkekleisterzusatz ein. Das erinnert an die von manchen Seiten (vergl. z. B. Beilstein, Handb. d. organ. Chemie 2. Aufl. **1**, 869) aufgestellte Hypothese, dass die blaue Farbe der Jodstärke nichts anderes sei, als die Farbe des Jods selbst in feinster Vertheilung.

oder wenn die Reactionsmischung erheblich länger als die vorgeschriebenen 5 Minuten stehen blieb.

Der Wirkungswerth der Bromsalzlösung wird ermittelt indem man sie mit Salzsäure und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titrirt.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Lösung von circa 2,5 *g* Kaliumbromat und circa 10 *g* Kaliumbromid in 1 *l* Wasser. 25 *cc* derselben entsprachen 25,49 *cc* der Thiosulfatlösung, 1 *cc* der letzteren 0,01097505 *g* Jod, beziehungsweise 0,00199111 *g* Salicylsäure.

Laufende Nummer	Angewandtes salicylsaures Natron *g*	Angewandte Bromlösung *cc*	Zum Titriren verbrauchte Thiosulfatlös. *cc*	Gefundene Salicylsäure %
1	0,15045	100	35,05	**88,55**
2	0,20060	150	66,40	**85,90**
3	0,25075	200	97,35	**84,63**

Für die nächste Versuchsreihe benutzten wir eine Lösung von circa 3 *g* Natriumbromat und circa 20 *g* Natriumbromid in 1 *l* Wasser. 25 *cc* derselben entsprachen 39,60 *cc* derselben Thiosulfatlösung, die zu den eben erwähnten Versuchen gedient hatte und auch für die folgenden verwendet wurde.

Laufende Nummer	Angewandtes salicylsaures Natron *g*	Angewandte Bromlösung *cc*	Zum Titriren verbrauchte Thiosulfatlös. *cc*	Gefundene Salicylsäure %
4	0,20414	100	69,80	**86,42**
5	0,19536	100	73,60	**86,48**
6	0,19620	100	73,45	**86,21**
7	0,20370	100	70,10	**86,81**

Namentlich die Ergebnisse der Versuche 2 und 4—7, bei welchen übrigens fast die gleichen Concentrationsverhältnisse herrschten, stimmen mit dem theoretischen Werthe (86,23 %) sehr gut überein. Die Abweichung der übrigen ist aber gleichfalls nur gering, wie man namentlich erkennt, wenn man sie auf absolutes Gewicht berechnet (3,5 beziehungsweise 4,0 *mg*).

Will man Arzneitabletten, die aus salicylsaurem Natron und Stärke bestehen, nach dieser Methode analysiren, so darf man keine wässrige Lösung derselben verwenden, weil die Stärke in dem bereits erwähnten

Sinne störend wirken würde. In diesem Falle [1]) löst man das Material in Alkohol von 90 Gewichtsprocent, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt von der ungelösten Stärke ab und benutzt einen aliquoten Antheil des Filtrates zur Analyse. Wir fanden in einer Mischung von 90,91 % Natriumsalicylat und 9,09 % Stärke auf diese Weise 89,97 % an ersterem wieder.

Zur directen Bestimmung der Salicylsäure im Weine eignet sich dieses Verfahren nach Freyer nicht. Ausser der schwefligen Säure und der aldehydschwefligen Säure scheinen auch noch andere auf Brom einwirkende Substanzen im Wein vorzukommen. Man wird in solchen und ähnlichen Fällen wohl am besten die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch machen, sie concentriren, dann ansäuern und mit Aether-Petroläther ausschütteln. Die erhaltene Lösung wird man am besten mit alkalischem Wasser ausschütteln, welches die Salicylsäure vollständig aufnehmen dürfte. Diese letzte Lösung kann man dann zur Bestimmung mit Brom verwenden. — Besondere Versuche in dieser Richtung haben wir nicht gemacht.

Im Anschluss an diese Mittheilungen erwähnen wir, dass wir auch Versuche über die colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure mit Eisenchlorid anstellten. Sie ergaben, dass dieselbe nur bei Salicylsäuremengen brauchbar ist, die kleiner sind als 2 *mg.*

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber Emissionsspectren des Cadmiums, Zinks und der Halogenverbindungen des Quecksilbers und einiger anderer Metalle hat A. C. Jones [2]) eingehende Mittheilungen gemacht.

---

[1]) Oder auch in dem anderen, dass Milchzucker oder ähnliche Substanzen zugegen sind.

[2]) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] 62, 30.

Die wesentlichsten Ergebnisse müssen im Original nachgesehen werden, da dieselben sich nicht im Auszug wiedergeben lassen. Jones fasst die Resultate seiner Untersuchungen in folgende Sätze zusammen:

1. Zink und Cadmium zeigen unter bestimmten Versuchsbedingungen, wenn die Erregung eine mittlere ist, mehrere Emissionsbänder. Dieselben bestehen aus einzelnen vom weniger brechbaren zum brechbareren Ende an Intensität abnehmenden Linien. Bei sehr starker Erregung verschwinden dieselben.
2. Die Halogenverbindungen des Quecksilbers zeigen sowohl im sichtbaren wie im ultravioletten Theil ein Bänderspectrum. Die Bänder selbst bestehen in manchen Fällen aus paarweise angeordneten Linien. Durchgreifende numerische Beziehungen haben sich nicht aufstellen lassen.

Im Anschluss hieran erwähne ich noch eine Abhandlung von C. Runge und P. Paschen[1]) über die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen.

Ueber Indicatoren für Alkalimetrie machte F. Glaser[2]) in einem Referate auf der Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie Mittheilungen. Der wesentlichste Theil derselben findet sich in erweiterter Form in diesem Hefte[3]) als Originalabhandlung. Ich verweise deshalb auf letztere und hebe nur hervor, dass sich auch in dem Verhalten zu Alkohol die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der drei Gruppen von Indicatoren, welche der Verfasser in Uebereinstimmung mit anderen Autoren[4]) unterscheidet, deutlich erkennen lassen.

Der Alkohol wirkt erheblich dissociationshindernd und veranlasst so zum Beispiel, dass eine Essigsäurelösung, die Methylorange roth färbt, durch Alkoholzusatz wieder gelb wird und erst durch Wasserzusatz wieder sauere Reaction annimmt. In umgekehrtem Sinne beeinträchtigt Alkohol bei den Indicatoren der dritten Gruppe, zum Beispiel beim Phenolphtaleïn, die Empfindlichkeit namentlich schwacher Basen. Bei der dritten Gruppe, dem Lackmus und ähnlichen Indicatoren, ist der Einfluss des Alkohols ein geringerer.

Ich gebe nun noch die von Glaser zum Schlusse seines Referates angegebenen praktischen Schlussfolgerungen im Wortlaute wieder.

---

1) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **61**, 641.
2) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel etc. 1899, S. 62.
3) S. 273 ff.
4) Vergl. z. B. R. T. Thomson diese Zeitschrift **24**, 222 u. **27**, 47.

I. Die Thatsache, dass die Titrirungen mit verschiedenen Indicatoren um so weniger übereinstimmen, je stärker die Verdünnung der zu titrirenden Lösung ist, zwingt uns, bei alkalimetrischen Titerstellungen, bei welchen es auf grösste Genauigkeit ankommt, möglichst wenig Wasser zur Lösung der Titersubstanz zu nehmen. Abgesehen davon, dass bei stärkeren Verdünnungen der Titer einer Lauge oder Säure jeweils nur für den Indicator stimmt, mit welchem gerade eingestellt wurde, wird eine genaue Bestimmung des Titers schon dadurch erschwert, dass der Umschlag der Indicatoren um so weniger scharf wird, je stärker die Verdünnung ist.

II. In allen Fällen, wo wir in stärkerer Verdünnung mit einem Indicator der dritten Gruppe, zum Beispiel mit Phenolphtaleïn, titriren, müssen wir uns vergegenwärtigen, dass ein Uebergang in alkalisch erst dann stattfindet, wenn der Neutralpunkt schon relativ weit überschritten ist. Es gilt dies zum Beispiel für die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein und Bier, wo wir die auf 200, beziehungsweise 150 *cc*, vertheilte flüchtige Säure mit $^1/_{10}$-Normallauge titriren und den Gehalt an flüchtiger Säure etwa um 5 bis 10 % zu hoch finden, wenn wir für gerade diese Verdünnung nicht den Titer besonders festgestellt haben. Ebenso finden wir auch bei Butteranalysen die Reichert-Meissl'sche Zahl etwas zu hoch.

Wenn auch bei Wein und Bier bei dem an und für sich geringen Gehalt an flüchtigen Säuren dieser Fehler nicht sehr ins Gewicht fällt, so dürfte er doch, wo man die Fehlergrenzen ziemlich genau bestimmen kann, in Rücksicht zu ziehen sein. Ich möchte mir daher den Vorschlag erlauben, bei der Titrirung der flüchtigen Säuren unter Anwendung von Phenolphtaleïn nicht bis zur schwachen vorübergehenden Röthung zu titriren, sondern bis zur ausgesprochen scharfen und länger anhaltenden Rothfärbung und von der nunmehr zugegebenen $^1/_{10}$-Lauge 0,3 *cc* ein für alle Mal in Abzug zu bringen. Für die Reichert-Meissl'sche Zahl dürfte sich ein Abzug von 0,2 *cc* empfehlen [1]).

III. Die Kohlensäure der Luft und auch ein geringer Gehalt einer Normallauge an kohlensauren Salzen ist bei Titrationen mit Phenolphtaleïn, Rosolsäure oder Curcuma, überhaupt den sogenannten kohlen-

[1]) In der Discussion empfehlen Juckenack und W. Fresenius an Stelle solcher Correcturen die Ausführung blinder Versuche, beziehungsweise Stellung der Laugen auf Säuren derselben Art wie die zu titrirende.

säureempfindlichen Indicatoren, nicht störend. Auch ist es nicht nothwendig, wie dies bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl vorgeschrieben ist, so ängstlich die Kohlensäure der Luft abzuschliessen. — Verfasser hat einige Titrationen mit kohlensaures Salz enthaltender Lauge mit solchen mit Barytlauge verglichen und gefunden, dass bei nicht zu starken Verdünnungen die Titrationen vollständig übereinstimmen, einerlei, ob man kohlensäureempfindliche oder kohlensäureunempfindliche Indicatoren anwendet. Differenzen treten erst bei grösseren Verdünnungen auf, die aber lediglich auf den hydrolytischen Einfluss des Wassers zurückzuführen sind.

IV. In der Litteratur ist bisher zu wenig darauf hingewiesen worden, dass bei Titrationen schwacher Säuren, namentlich in Gegenwart saurer Phosphatlösungen ganz bedeutende Differenzen entstehen, wenn wir die Wahl der Indicatoren beliebig nehmen. So findet sich in den neuesten Entwürfen der »Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich« die Angabe, dass man die Gesammtacidität des Bieres mit Hülfe von sogenanntem neutralem Lackmuspapier oder von einer rothen Phenolphtaleïnlösung titriren soll. In Folge der Gegenwart der sauren Phosphate, welche auf Lackmus und Phenolphtaleïn quantitativ ganz verschieden reagiren, erhält man ausserordentliche Differenzen, je nachdem man mit Lackmuspapier oder dem rothen Phenolphtaleïn tüpfelt. — Verfasser hat bei einigen Bierproben die Bestimmung der Gesammtacidität ausgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten:

Auf 100 *cc* Bier $^1/_{10}$-Normalnatronlauge:

	I. Lackmuspapier	II. Rothes Phenolphtaleïn
Probe a)	10,8 *cc*	16,3 *cc*
« b)	11,0 «	24 «
« c)	11,0 «	19,4 «
« d)	10,8 «	25,4 «
« e)	9,6 «	20 «

Wie man sieht, betragen die Differenzen zum Theil über 100 %. In diesem Punkte müsste unbedingt eine Vereinbarung getroffen werden, nach welcher man entweder nur mit Lackmuspapier oder nur mit Phenolphtaleïn die Gesammtacidität bestimmen dürfte. Was an dieser Stelle für die Säure im Bier gesagt ist, gilt selbstverständlich für alle Flüssigkeiten, in welchen neben organischen Säuren saure Phosphate in Lösung sind.

Eine Anzahl Gasentwicklungsapparate empfiehlt Th. W. Richards[1]) Ohne die Vorrichtungen einzeln zu beschreiben, will ich hier nur hervorheben, dass auf möglichste Ausnutzung der Säure und Erzielung eines regelmässigen Gasstromes Rücksicht genommen ist.

Die Säure gelangt entweder durch aufwärts gerichtete Röhrchen oder durch seitliche kleine Oeffnungen in den Behälter für Zink, Schwefeleisen etc. und zwar zuerst die oberen Stücke berührend, sodass sich die Säure allmählich mit Salzen sättigt und immer tiefer sinkt, dabei die ganzen Lagen des festen Körpers passirend. Ein Ablaufrohr führt die Salzlösung entweder zu dem Boden des Säuregefässes oder auch zu einem besonderen Auffangegefäss, von wo sie mittelst Hahnes abgezogen werden kann.

Crouthière und Désolu[2]) haben einen Gasentwicklungsapparat angegeben, bei welchem ein zu starkes Einfliessen der Säure zu dem festen Körper, respective ein Ueberfliessen der Flüssigkeit am oberen Ende des Entwicklungsgefässes in den Fällen, in welchen der Gasdruck dies nicht selbst verhindert, durch ein selbstthätiges Ventil unmöglich gemacht ist.

Der Entwicklungsraum ist ein Chlorcalciumthurm, in dessen Einschnürung ein seitlich mit Rinnen versehener Kork steckt, welcher ein enges, bis fast an's obere Ende des Chlorcalciumthurmes ragendes Glasröhrchen trägt. Rings um dasselbe wird das feste Entwicklungsmaterial aufgeschichtet, so dass das Glasröhrchen noch oben herausragt. Die Säure fliesst aus einem hoch gestellten Gefäss durch den seitlichen Tubulus des unteren Theils des Entwickelungsthurmes ein. Auf den letzteren ist oben ein tubulirter Kolben mit dem Halse nach unten mittelst eines Korkes aufgesetzt. In dem Halse dieses Kolbens befinden sich zwei Korkringe, von denen der untere seitliche Rinnen besitzt. Zwischen diesen Korkrinnen ist ein in der Mitte zur Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen angebracht, welches als Ventil dient. Es ist durch einen unten angeschmolzenen, durch das enge Glasröhrchen hindurch gehenden und bis in das unter der Einschnürung liegende Stück des Entwicklungsgefässes führenden Platindraht mit einer passend beschwerten, im unteren Theil des Entwicklers angebrachten Schwimmerkugel verbunden.

Lässt man anfangs Säure zufliessen, so hebt sich dieser Schwimmer und treibt das Ventil nach oben, so dass es den Gasaustritt und somit

1) American chemical Journal **29**, 189.

2) Ann. de Chimie analyt. **11** [2], 21; durch The Analyst **22**, 223.

den Säureeintritt abschliesst. Etwas Flüssigkeit ist aber dann doch schon durch die seitlichen Rinnen des unteren Korks in den eigentlichen Entwickelungsraum gelangt. Durch das Gas wird nun die Flüssigkeit zurückgedrängt, und das Ventil sinkt mit dem Schwimmer. Jetzt kann am oberen Ende durch die seitlichen Rinnen des unteren Korkrings im Halse des aufgesetzten Kolbens Gas in letzteren eintreten und wird durch das in dessen Tubulus eingesetzte Rohr weiter geführt. Ist die Säure ausgebraucht, so entsteht kein Gasdruck mehr und das Ventil sperrt die Flüssigkeit ab.

Ein Gasentwicklungsapparat, welchen W. W. Andrews[1]) angibt, ist dadurch charakterisirt, dass die Säure aus einer Flasche mit spritzflaschenartiger Vorrichtung[2]) durch Anblasen in den Behälter mit dem festen Körper getrieben wird. In diesen tritt sie unten ein. Oben befindet sich das Gasableitungsrohr. Stellt man die Säureflasche so hoch, dass das Niveau ihres Inhaltes etwas höher steht als das untere Ende der festen Substanz, so bleibt der Apparat im Gang. Dabei wird eine Entleerung des als Heber wirkenden Säurezuleitungsrohres dadurch vermieden, dass unter der festen, auf einem Siebboden aufgelagerten Substanz ein kleiner leerer Raum gelassen ist, so dass das nach Schliessung des Austrittshahnes entwickelte Gas noch Platz findet und nicht in das Heberrohr eindringt.

Als Behälter für die feste Substanz dient ein Chlorcalciumthurm, ein beiderseits mit Stopfen verschlossener Lampencylinder, oder ein umgekehrtes Pulverglas, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Letzterer trägt ein kurzes Rohr für den Säurezufluss und ein bis fast zum Boden des Pulverglases reichendes Gasableitungsrohr.

Ueber die Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperaturen in Bunsen'schen Blaubrennern, hat W. J. Waggener[3]) eingehende Studien angestellt. Ich kann auf dieselben hier nur verweisen.

Die elektrolytische Einrichtung der k. k. Bergakademie Leoben hat Heinrich Paweck[4]) eingehend beschrieben. Ebenso haben Heinrich Biltz und Otto Lohse[5]) eine genaue Schilderung der

1) Journal of the American chemical Society **17**, Nr. 4.

2) Das Steigrohr reicht aber nicht bis auf den Boden, sondern nur wenig unter das Säureniveau.

3) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **58**, 579.

4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen **46**. Jahrgang; vom Verfasser eingesandt.

5) Chemiker-Zeitung **21**, 1060; von den Verfassern eingesandt.

elektrochemisch-analytischen Einrichtung des Greifswalder chemischen Universitätslaboratoriums veröffentlicht.

Während an dem ersten Institut eine Gülcher'sche Thermosäule mit Accumulatoren als Stromquelle benutzt wird, dienen im Greifswalder Laboratorium Cupronelemente von Umbreit und Matthes in Leipzig zur Erzeugung des elektrischen Stromes.

Da die sinnreichen Anordnungen der einzelnen Apparate, welche in beiden Abhandlungen angegeben sind, nur in voller Ausführlicheit beschrieben werden können, muss ich mich damit begnügen auf die Originalabhandlungen hinzuweisen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Zinns, Antimons und Arsens. Zum Nachweis des Zinns in Mineralien reducirt A. Johnstone[1]) die gepulverte Probe auf Kohle vor dem Löthrohr; es empfiehlt sich hierbei ein Zusatz von kohlensaurem Natronkali, oder auch in manchen Fällen die Verwendung von etwas Borax oder Cyankalium, oder eines Gemisches beider. Die erhaltene Schmelze wird mit der umgebenden Kohle ausgebohrt und in einem Porzellanmörser zerrieben; dann werden die leichten Theile abgeschlämmt. Zur Prüfung der zurückbleibenden Metallschüppchen bringt man 2 bis 3 Tropfen kochende concentrirte Salzsäure in den Mörser, fügt einen Tropfen einer ziemlich starken wässrigen Lösung von Goldchlorid hinzu und schwenkt um. Die Gegenwart des Zinns gibt sich jetzt durch eine deutliche Purpurfärbung, die Bildung von Cassius-Purpur, zu erkennen. Lässt man alsdann auf die meist gefärbten Stellen des Mörsers einen Strom von Schwefelwasserstoff kurze Zeit einwirken, so ergibt sich eine Bestätigung der ersten Reaction durch Auftreten einer Haut von braunem Zinnsulfür.

Zum Nachweis von Zinn, Antimon und Arsen im Gange der qualitativen Analyse empfiehlt E. Pieszczek[2]) das bisher meist übliche Verfahren in folgender Weise abzuändern. Die erhaltenen Sulfide des

---

1) Chem. News **60**, 271.
2) Archiv der Pharm. **29**. 667.

Zinns, Antimons und Arsens werden zunächst mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, wodurch das Schwefelarsen gelöst wird, welches hierauf in bekannter Weise nachgewiesen werden kann. Schwefelzinn und Schwefelantimon, welche ungelöst bleiben, werden in kochender concentrirter Salzsäure, ohne Zusatz von Kaliumchlorat, gelöst, und es wird nun von der erhaltenen Lösung ein grösserer Tropfen sammt einem Zinnkorn auf einen Platintiegeldeckel gebracht. Das Antimon scheidet sich, wie bei Anwendung von Zink, auf dem Platin als braun- bis tiefschwarzer Fleck aus; Kupferspuren können bei dieser Arbeitsweise niemals Anlass zu einer Verwechselung geben, da dieses Metall durch Zinn in salzsaurer Lösung als fleischrother, glänzender Metallüberzug auf dem Platin niedergeschlagen wird. Schwefelkupfer wird übrigens durch Salzsäure allein auch nur kaum merklich gelöst. Ferner erscheint es vortheilhaft, dass bei Anwesenheit von Zinn neben Antimon ersteres Metall durch das Zinnkorn natürlich nicht ausgefällt wird, und somit der Antimonfleck in seiner ganzen Deutlichkeit hervortreten kann.

Für den Nachweis des Zinns digerirt man am besten einen anderen Theil der salzsauren Lösung etwa 10 Minuten mit blankem Eisendraht und filtrirt das in Form von schwarzen Flocken sich abscheidende Antimon ab. Das nun als Chlorür vorhandene Zinn gibt sich im Filtrate durch Prüfung mit Quecksilberchloridlösung zu erkennen, während das Antimon in Königswasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann.

Bei der Analyse von Legirungen schlägt Pieszczek vor, den bei der Behandlung mit Salpetersäure ungelöst bleibenden Rückstand, welcher Metazinnsäure, Antimonoxyd, beziehungsweise Antimonsäure, und Arsensäure enthalten kann, nach dem Auswaschen durch Erwärmen mit gelbem Schwefelkalium zu lösen und die Lösung der Sulfosalze mit Salzsäure wieder zu zersetzen. Die genannten Metalle können dann unter Anwendung des obigen Verfahrens nachgewiesen werden.

F. W. Schmidt[1]) hat beobachtet, dass auf nassem Wege erhaltenes Zinnsulfid beim Kochen mit Ammoniumcarbonatlösung (1 : 10) in ziemlich beträchtlichem Maasse gelöst wird und sich aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure als äusserst voluminöser Niederschlag von

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, **2739**; **vom Verfasser eingesandt.**

weisser Farbe wieder abscheidet[1]). Diese Thatsache spricht sehr zu Ungunsten der vielfach benutzten und auch von Pieszczek in Anwendung gebrachten Trennung des Zinns von Arsen durch Behandlung der Sulfide mit Ammoniumcarbonat.

Das weisse Zinnsulfid lässt sich leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man gelbes Schwefelzinn mit Ammoniakflüssigkeit behandelt; aus der farblosen ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern kein gelber, sondern ein beinahe weisser Niederschlag, welcher bei nunmehriger Behandlung mit Ammoniumcarbonat so gut wie vollständig in Lösung geht und nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure als schön weisses Zinnsulfid wieder gefällt wird. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel $Sn_2 S_3 O, x H_2 O$.

Nach einem Vorschlage von G. Denigès[2]) wird das Zinn in einem Salzgemische nachgewiesen, indem man die Lösung in einem Platingefässe mit einem Tropfen Schwefelsäure ansäuert und eine Zinkplatte zugleich Flüssigkeit und Platin berühren lässt. Man wäscht das Zink mit Wasser ab, löst das abgeschiedene Metall in Salzsäure, dampft zur Trockne, zieht mit einigen Tropfen Wasser aus und gibt diese Lösung zu einer Lösung von 10 Theilen Ammoniummolybdat, 100 Theilen Wasser und 180 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Eine sofortige Blaufärbung lässt auf die Gegenwart von Zinn schliessen. Um Spuren von Zinn in Legirungen nachzuweisen, dampft man mit mehreren Tropfen Salzsäure ein, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf und gibt diese Lösung zu einigen Cubikcentimetern einer warmen Kakotelinlösung. Amethystfärbung, die durch Alkalien in blau, oder in Folge von Oxydation durch die Luft in grün übergeht, deutet auf Zinn.

Zur Bereitung der obigen Kakotelinlösung behandelt man 0,5 *g* Brucin mit 5 *cc* Salpetersäure in der Kälte, verdünnt die erhaltene Lösung mit 250 *cc* Wasser und kocht 10 bis 15 Minuten lang; nach dem Erkalten ergänzt man auf 250 *cc* mit Wasser.

Metazinnsäure wird mit 1 *cc* Wasser und $^1/_2$ *cc* Salzsäure behandelt, und das Zinn durch Eintauchen einer Zinkplatte auf der Oberfläche der letzteren abgeschieden, worauf man wie oben verfährt.

---

[1]) Nach völligem Auswaschen (durch Decantation) löste sich die weisse Fällung sogar ganz allmählich in Wasser.

[2]) Journ. Pharm. Chim. (5) **30**, 207. — Zeitschr. f. anorgan. Chemie **7**, 364.

Das Aufschliessen von Zinnerzen lässt sich nach J. S. C. Wells[1]) bewirken, indem man die fein gepulverte Probe mit Salzsäure unter Zusatz von Zink und Platinblech erhitzt. Nach beendeter Einwirkung wird filtrirt, und der ungelöste Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. In den vereinigten Filtraten kann das Zinn hierauf nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Mit einer Prüfung der verschiedenen Methoden, welche bei dem trockenen Probiren von Zinnerzen in Anwendung kommen, hat sich H. O. Hofman[2]) beschäftigt. Derselbe gelangte hierbei zu dem Ergebniss, dass sich ganz befriedigende Resultate nur nach dem »deutschen« Verfahren und nach der Cyankalium-Methode erreichen lassen.

Bei dem »deutschen« Probirverfahren werden nach den Angaben von Kerl und von Balling 5 *g* Erz mit 0,75 bis 1 *g* Holzkohlenstaub innig gemischt, in einem Thontiegel mit einer Mischung von 12,5 bis 15 *g* schwarzem Fluss und 1 bis 1,25 *g* Boraxglas bedeckt, dann mit Kochsalz überschichtet und ein Stück Holzkohle aufgelegt. Der bedeckte Tiegel wird in einer Muffel oder einem Tiegelofen bei mässiger, allmählich steigender Temperatur erhitzt, bis das Aufkochen aufgehört hat, und dann $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde auf Weissgluth gebracht. Man nimmt den Tiegel vom Feuer, zerschlägt ihn nach dem Erkalten und wägt den König.

Der Verfasser erhielt hierbei 67,58 % und 67,46 % Zinn gegenüber einem wirklichen Gehalte von 67,84 %. Das Zinn sammelte sich nicht gänzlich im König, die Schlacke wurde daher gemahlen, gesiebt und die sich ergebenden Schüppchen wurden gewogen. Die Verluste wachsen, wenn man die Tiegel zu lange in starkem Feuer lässt, die Könige bleiben jedoch frei von Eisen. Die Anwendung ausgefütterter Tiegel erwies sich als unnöthig.

Bei der Cyankalium-Methode wurden nach folgender Vorschrift die besten Resultate erreicht. Auf den Boden eines hessischen Tiegels wurden 5 *g* Cyankalium festgestampft, dann die Mischung von 10 *g* Erz mit 30 *g* gepulvertem Cyankalium hinzugegeben, und das Ganze nochmals mit einer Lage von 5 *g* Cyankalium überschichtet. Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, dass man beim Schmelzen mit Heissfeuer beginnt

---

[1]) School of Mines Quarterly **12**, 295. — Journal of the Society of Chem. Industry **10**, 1038.

[2]) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **49**, 342, 350 und **357**.

und dasselbe auf dem höchsten Punkt hält, bei dem das Cyankalium, ohne zu sieden und schwere Dämpfe auszustossen, erhitzt werden kann. Die Schmelzen sind durchschnittlich in 10 bis 15 Minuten beendet.

Drei Proben stimmten hierbei nahezu vollständig überein und wichen im Mittel nur um 0,35 % von dem Resultate der chemischen Analyse ab; es ergab sich aber in den Schlacken und dem Tiegel noch ein gewisser Antheil von Zinn, der etwa 0,5 % betrug.

Zu den Versuchen wurde das gewöhnliche, chemisch reine Cyankalium von 98 % Reingehalt benutzt. Bei der Verwendung verschiedener Handelsmarken von gewöhnlichem Cyankalium, welche wechselnde Mengen von Aetzkali und kohlensaurem Kali enthielten, ergaben sich unbefriedigende und zu niedrige Resultate, da die genannten Verunreinigungen eine Bildung von Stannaten zur Folge haben, und dadurch Zinn in die Schlacke geht. Von ungünstigem Einfluss hat sich auch die Gegenwart von Kaliumsulfat erwiesen.

Was die Vorbereitung der Proben betrifft, so ist zu bemerken, dass das Zerkleinern zweckmässig nicht zu weit fortgesetzt wird, damit bei dem nachherigen Waschen und Abschlämmen keine zu grossen Verluste entstehen. Das Erz wird dann behufs Zerstörung der Sulfide und Arsenide geröstet und noch heiss in Wasser geschüttet, um die Silicate zersetzbar zu machen. Darauf wird das Erz mit Königswasser behandelt, bis kein Eisen mehr in Lösung geht, sodann wäscht man mit Wasser und entfernt die Verunreinigungen durch Abschlämmen. Das so erhaltene Schwarzzinn wird getrocknet und durch wiederholtes Sieben innig gemischt. Zur Untersuchung vorliegender Schlich kann, wenn nöthig, ausserdem noch in einer Platinschale mit Flusssäure behandelt werden.

Die Mineralien, welche nach dieser Behandlung dem Schwarzzinn noch beigemengt sein können, sind Quarz, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat und Columbit. Hofman suchte festzustellen, in welcher Weise diese Mineralien die Zinnbestimmungen bei der deutschen Methode und der Cyankalium-Methode beeinflussen. Aus seinen Versuchen ist zu ersehen, dass die Cyanidmethode den Vorzug verdient, wiewohl, wenn die Menge der beigesellten Mineralien nur klein ist, auch das deutsche Verfahren befriedigende Resultate gibt.

Durch Schmelzen mit Flussspath oder Kryolith liessen sich keine brauchbaren Resultate erzielen. Ebenso ergaben die Bronzeprobe und das Eisenprobirverfahren, bei welchen durch Zusätze von Kupferoxyd, beziehungsweise Eisenoxyd, Legirungen von Zinn und Kupfer oder Eisen

erhalten werden, zum Theil sehr abweichende und durchschnittlich zu niedrige Resultate.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Zinns in Zinnerzen (Kassiterit) sind weiter von E. H. Miller[1]) auf ihre Zuverlässigkeit geprüft worden.

Das Zinnerz wurde in einem kleinen Porzellantiegel durch andauerndes Glühen im Wasserstoffstrome reducirt, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure behandelt, das Zinn aus der erhaltenen Lösung nach dem Abstumpfen der freien Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Zinnoxyd bestimmt.

Diese Methode erwies sich als durchaus ungenügend und lieferte auch dann wesentlich zu niedrige Resultate, wenn der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch ein zweites und drittes Mal der gleichen Behandlung unterworfen wurde.

Brauchbare Resultate ergaben sich dagegen bei Anwendung der von H. Rose vorgeschlagenen Methode. Hierbei wurde 1 *g* Erz mit 3 *g* Schwefel und 3 *g* Natriumcarbonat in einem Porzellantiegel $1^1/_2$ Stunden lang zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze mit Wasser behandelt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das sich abscheidende Zinnsulfid als Oxyd bestimmt. Der unlösliche Rückstand der Schmelze wurde zur Entfernung des Schwefeleisens mit Salzsäure behandelt, hierauf eingeäschert und noch ein zweites Mal mit Schwefel und Soda geschmolzen. Diese zweite Schmelze ist unbedingt erforderlich, da bei einmaligem Schmelzen nie eine vollständige Zersetzung erreicht wird. Gleich günstige Resultate ergaben sich auch beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel, doch ist dieses Verfahren insofern zeitraubender, als zum vollständigen Aufschliessen eine mehrmalige Wiederholung der Schmelze erforderlich ist.

Hofman, welcher die letztere Methode gleichfalls zur Anwendung brachte, erreichte in folgender Weise bei einmaligem Schmelzen eine vollständige Zersetzung des Zinnerzes. 0,5 *g* Erz wurden mit 3 *g* einer Mischung von gleichen Theilen Pottasche und Schwefel in einen Porzellantiegel gebracht; der letztere wurde in einen grösseren Porzellantiegel und dieser nochmals in einen Graphittiegel eingesetzt, dessen Boden mit feuerfester Masse gefüttert war, so dass der Porzellantiegel fast eben so hoch reichte wie der Graphittiegel. Jeder der drei Tiegel wurde

---

[1]) The Journal of Analytical and Applied Chemistry **6**, **441**.

mit einem Deckel bedeckt, und das Erhitzen in einem mit Anthracitkohle beschickten Tiegelofen während einer Stunde bei Rothgluth vorgenommen.

Unbefriedigende Resultate erhielt Miller bei dem Aufschliessen des Zinnerzes durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium.

In Betreff der Bestimmungsmethoden auf trockenem Wege bestätigt Miller im Wesentlichen die Erfahrungen von Hofman, indem er auf Grund seiner Versuche glaubt, die deutsche Methode bei hochprocentigen Erzen als eine der besten empfehlen zu können. Unbedingt geboten ist jedoch ein langes Erhitzen (1 Stunde) bei starkem Feuer zwischen heller Rothgluth und Weissgluth, ohne aber dabei bis zur vollen Weissglühhitze zu gehen.

Bei Anwendung der Cyankalium-Methode empfiehlt Miller diejenige Vorschrift, welche sich auch bei den Versuchen von Hofman am Besten bewährt hat. Miller bedeckt dabei die Mischung zuletzt noch mit einer Kochsalzschicht und erhitzt den Tiegel 20 bis 25 Minuten bei Rothglühhitze (nicht helle Rothgluth).

Die gleichen Mischungsverhältnisse kommen zweckmässig auch bei den Methoden zur Anwendung, welche unter Zusatz von Kupferoxyd ausgeführt werden. Man gibt dabei weiter 10 *g* Kupferoxyd hinzu und erhitzt $^3/_4$ Stunden lang bei starkem Feuer. Ein mit der gleichen Beschickung, jedoch ohne Erz, ausgeführter Versuch ergibt den Kupferregulus, dessen Gewicht von demjenigen des Zinnkupferregulus in Abzug zu bringen ist.

Die Bestimmung des Zinns auf nassem Wege als Zinnoxyd durch Behandlung des sich ergebenden Zinnkupferregulus mit Salpetersäure erscheint bei ärmeren Zinnerzen vortheilhaft; es ist hierbei rathsam nur solche Mengen von Zinnerz und Kupferoxyd zu verwenden, dass sich ein Regulus von etwa 3 *g* ergibt, der über 2 *g* Kupfer enthält.

Zu bemerken ist schliesslich, dass die Bestimmungen auf trockenem Wege stets doppelt auszuführen sind, und nur das sich ergebende Durchschnittsresultat als richtig anzunehmen ist.

Nach H. W. Rennie und W. H. Derrick[1]) lässt sich der Gehalt eines Zinnerzes dadurch annähernd ermitteln, dass man die beigemengten leichteren Mineralien durch Schlämmen mittelst des Setzbretts entfernt und das zurückbleibende reine Zinnerz (Kassiterit) bestimmt.

---

[1]) The Journal of the Society of Chemical Industry **11**, 662.

Da diese Operation jedoch eine geschickte und geübte Hand erfordert, und der Kassiterit stets mehr oder weniger durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, lässt sich bei strengeren Anforderungen die chemische Analyse nicht umgehen.

Bei den Versuchen der Verfasser hat sich hierbei die folgende Methode am besten bewährt. 16,2 *g* des fein gepulverten Erzes werden mit 93,3 *g* Salzsäure und 15,5 *g* Salpetersäure $^1/_2$ Stunde gekocht und hierdurch Eisenoxyd und sonstige fremde metallische Beimengungen in Lösung gebracht. Die Lösung wird abgegossen und der Rückstand durch Decantation ausgewaschen; etwa vorhandene Wolframsäure löst sich bei der Behandlung mit Ammoniak. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man das ausgewaschene Erz auf ein angefeuchtetes Setzbrett und setzt dasselbe mit einer sehr kleinen Menge Wasser in eine rasche kreisförmige Bewegung, bis sich das Erz in der Mitte angesammelt hat und die vorhandene Kieselsäure als weisses Pulver darauf liegt. Aendert man hierauf die Bewegung in der Weise, dass das Wasser nach einer Seite abfliesst, so wird zugleich die leichtere Kieselsäure mitgenommen, ohne dass der geringste Verlust an Zinnoxyd stattfindet. Der so gereinigte Kassiterit wird alsdann getrocknet und gewogen.

Bei der nun folgenden Schmelze des gereinigten Erzes mit Cyankalium verwendet man einen feinkörnigen, glattwandigen hessischen Tiegel von 7,5 *cm* Höhe und 6 *cm* Weite und presst zunächst eine Lage von reinem, gepulvertem und getrocknetem Cyankalium fest auf den Boden des Tiegels. Alsdann bringt man ein Gemisch von 3,24 *g* des gereinigten Erzes mit 19,44 *g* reinem trockenem Cyankalium in den Tiegel und überschichtet das Ganze nochmals mit trockenem Cyankalium. Der bedeckte Tiegel wird nun in einer rothglühenden Muffel etwa 10 Minuten lang bei Kirschrothgluth erhalten, dann ein wenig geschüttelt, um an den Wandungen des Tiegels haftende Zinnkörnchen herunterzubringen, und die Hitze weitere 5 Minuten bis zu heller Rothgluth verstärkt. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die Schlacke durch Behandlung mit heissem Wasser gelöst und der Zinnregulus gewogen. Der Regulus enthält das gesammte Zinn ohne fremde Beimengungen. Wie sich aus den mitgetheilten Analysenresultaten ergibt, liefert diese Methode äusserst befriedigende Resultate.

Es ist zu beachten, dass das Cyankalium rein ist und in fein gepulvertem, sowie vollkommen trockenem Zustande zur Verwendung kommt, und die ganze Mischung vollständig trocken in den Tiegel gelangt. Der

beschickte Tiegel ist in die bereits rothglühende Muffel zu bringen, da die Mischung rasch zusammen schmelzen muss.

Weiter ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Temperatur beim Schmelzen nicht zu niedrig gehalten wird, damit keine Zinnkörnchen in der Schlacke verbleiben, und dass andererseits die Temperatur auch nicht zu sehr gesteigert wird, da dies zu Verlusten führen kann.

Die Behandlung des Kassiterits mit Königswasser zur Entfernung der beigemengten fremden Bestandtheile wird auch von Thomas Moore[1]) empfohlen. Derselbe hat sich bei mehreren Versuchen davon überzeugt, dass hierbei nicht die geringste Spur von Zinnoxyd in Lösung geht.

Der Kassiterit lässt sich nach Moore durch Schmelzen mit trockenem Natriumthiosulfat vollständig aufschliessen, sofern das Gemisch mindestens eine Stunde lang im Schmelzen erhalten wird. Der aus der Wasserlösung der Schmelze nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhaltene Sulfidniederschlag, welcher viel beigemengten Schwefel enthält, wird zweckmässig mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammon ausgewaschen, damit sich ein vollständig klares Filtrat ergibt.

Das Aufschliessen des Minerals durch Behandlung mit Salzsäure unter Zusatz von Zinkstaub nach dem Vorschlage von Wells geht nach Moore zwar sehr gut von statten, doch hält der sich abscheidende Zinnschwamm stets unzersetzte Theilchen des Erzes zurück. Eben so wenig liess sich unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes eine vollständige Zersetzung des Kassiterits erreichen. Moore versuchte daher die Reduction mit Zink auf trockenem Wege und gelangte nach mehrfachen Versuchen in folgender Weise zu brauchbaren Resultaten.

Man bringt in einen Porzellantiegel von 10 bis 15 *cc* Inhalt zunächst eine Lage Zinkpulver und darauf ein Gemisch von 0,5 *g* Zinnerz mit 5 bis 6 *g* Zinkpulver. Das Ganze bedeckt man noch mit einer dünnen Lage Zinkpulver und legt schliesslich ein Stück gut ausgeglühte Holzkohle auf, damit eine reducirende Atmosphäre erhalten und ein Ankleben des Deckels an die Tiegelwandung verhütet wird. Hierauf wird der beschickte Tiegel in eine rothglühende Muffel gebracht und so lange erhitzt, bis die verbrennenden Zinkdämpfe fast verschwunden sind; alsdann wird der Tiegel aus der Muffel herausgenommen und erkalten lassen, ohne dass man dabei den Deckel entfernt.

---

[1]) Chem. News 67, 267.

Da diese Operation jedoch eine geschickte und geübte Hand erfordert, und der Kassiterit stets mehr oder weniger durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, lässt sich bei strengeren Anforderungen die chemische Analyse nicht umgehen.

Bei den Versuchen der Verfasser hat sich hierbei die folgende Methode am besten bewährt. 16,2 *g* des fein gepulverten Erzes werden mit 93,3 *g* Salzsäure und 15,5 *g* Salpetersäure $^1/_2$ Stunde gekocht und hierdurch Eisenoxyd und sonstige fremde metallische Beimengungen in Lösung gebracht. Die Lösung wird abgegossen und der Rückstand durch Decantation ausgewaschen; etwa vorhandene Wolframsäure löst sich bei der Behandlung mit Ammoniak. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man das ausgewaschene Erz auf ein angefeuchtetes Setzbrett und setzt dasselbe mit einer sehr kleinen Menge Wasser in eine rasche kreisförmige Bewegung, bis sich das Erz in der Mitte angesammelt hat und die vorhandene Kieselsäure als weisses Pulver darauf liegt. Aendert man hierauf die Bewegung in der Weise, dass das Wasser nach einer Seite abfliesst, so wird zugleich die leichtere Kieselsäure mitgenommen, ohne dass der geringste Verlust an Zinnoxyd stattfindet. Der so gereinigte Kassiterit wird alsdann getrocknet und gewogen.

Bei der nun folgenden Schmelze des gereinigten Erzes mit Cyankalium verwendet man einen feinkörnigen, glattwandigen hessischen Tiegel von 7,5 *cm* Höhe und 6 *cm* Weite und presst zunächst eine Lage von reinem, gepulvertem und getrocknetem Cyankalium fest auf den Boden des Tiegels. Alsdann bringt man ein Gemisch von 3,24 *g* des gereinigten Erzes mit 19,44 *g* reinem trockenem Cyankalium in den Tiegel und überschichtet das Ganze nochmals mit trockenem Cyankalium. Der bedeckte Tiegel wird nun in einer rothglühenden Muffel etwa 10 Minuten lang bei Kirschrothgluth erhalten, dann ein wenig geschüttelt, um an den Wandungen des Tiegels haftende Zinnkörnchen herunterzubringen, und die Hitze weitere 5 Minuten bis zu heller Rothgluth verstärkt. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die Schlacke durch Behandlung mit heissem Wasser gelöst und der Zinnregulus gewogen. Der Regulus enthält das gesammte Zinn ohne fremde Beimengungen. Wie sich aus den mitgetheilten Analysenresultaten ergibt, liefert diese Methode äusserst befriedigende Resultate.

Es ist zu beachten, dass das Cyankalium rein ist und in fein gepulvertem, sowie vollkommen trockenem Zustande zur Verwendung kommt, und die ganze Mischung vollständig trocken in den Tiegel gelangt. Der

beschickte Tiegel ist in die bereits rothglühende Muffel zu bringen, da die Mischung rasch zusammen schmelzen muss.

Weiter ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Temperatur beim Schmelzen nicht zu niedrig gehalten wird, damit keine Zinnkörnchen in der Schlacke verbleiben, und dass andererseits die Temperatur auch nicht zu sehr gesteigert wird, da dies zu Verlusten führen kann.

Die Behandlung des Kassiterits mit Königswasser zur Entfernung der beigemengten fremden Bestandtheile wird auch von Thomas Moore[1]) empfohlen. Derselbe hat sich bei mehreren Versuchen davon überzeugt, dass hierbei nicht die geringste Spur von Zinnoxyd in Lösung geht.

Der Kassiterit lässt sich nach Moore durch Schmelzen mit trockenem Natriumthiosulfat vollständig aufschliessen, sofern das Gemisch mindestens eine Stunde lang im Schmelzen erhalten wird. Der aus der Wasserlösung der Schmelze nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhaltene Sulfidniederschlag, welcher viel beigemengten Schwefel enthält, wird zweckmässig mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammon ausgewaschen, damit sich ein vollständig klares Filtrat ergibt.

Das Aufschliessen des Minerals durch Behandlung mit Salzsäure unter Zusatz von Zinkstaub nach dem Vorschlage von Wells geht nach Moore zwar sehr gut von statten, doch hält der sich abscheidende Zinnschwamm stets unzersetzte Theilchen des Erzes zurück. Eben so wenig liess sich unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes eine vollständige Zersetzung des Kassiterits erreichen. Moore versuchte daher die Reduction mit Zink auf trockenem Wege und gelangte nach mehrfachen Versuchen in folgender Weise zu brauchbaren Resultaten.

Man bringt in einen Porzellantiegel von 10 bis 15 *cc* Inhalt zunächst eine Lage Zinkpulver und darauf ein Gemisch von 0,5 *g* Zinnerz mit 5 bis 6 *g* Zinkpulver. Das Ganze bedeckt man noch mit einer dünnen Lage Zinkpulver und legt schliesslich ein Stück gut ausgeglühte Holzkohle auf, damit eine reducirende Atmosphäre erhalten und ein Ankleben des Deckels an die Tiegelwandung verhütet wird. Hierauf wird der beschickte Tiegel in eine rothglühende Muffel gebracht und so lange erhitzt, bis die verbrennenden Zinkdämpfe fast verschwunden sind; alsdann wird der Tiegel aus der Muffel herausgenommen und erkalten lassen, ohne dass man dabei den Deckel entfernt.

---

[1]) Chem. News 67, 267.

Das Zinkoxyd, welches durch die sich oxydirenden Zinkdämpfe gebildet wird, erwies sich als vollkommen zinnfrei.

Nach Entfernung der Kohle wird der Tiegel sammt Inhalt mit Salzsäure behandelt, und der Zinnschwamm vollständig in Lösung gebracht, indem man zuletzt einige Minuten zum Kochen erhitzt. Der ungelöst bleibende Rückstand ist frei von Zinn. Das zu verwendende Zinkpulver, welches kein Blei enthalten darf, stellt man her, indem man geschmolzenes Zink in einem heissen eisernen Mörser zerreibt und durch Sieben die gröberen Theile entfernt.

Die Bestimmung des Zinns kann unter Anwendung verschiedener Methoden vorgenommen werden. Nach den Versuchen des Verfassers hat sich hierbei das folgende Verfahren als besonders vortheilhaft erwiesen. Der sich bei der Schmelze ergebende Zinnschwamm wird in einem Kolben in Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure gelöst, die heisse Lösung mit einer abgemessenen Menge einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte in geringem Ueberschusse versetzt und nach dem Erkalten unter Absaugen rasch filtrirt. Das überschüssige Eisenchlorid wird sodann mit Kupferchlorürlösung nach dem Verfahren von Winkler unter Zuhülfenahme von Rhodankalium als Indicator zurückbestimmt. Gegenüber den anderen titrimetrischen Methoden besitzt dieses Verfahren den Vorzug, dass der grosse Ueberschuss von Zinkchlorid und die Gegenwart von Eisen die Bestimmungen nicht beeinflussen. Der Kolben, in welchem die Auflösung des Zinnschwamms vorgenommen wird, ist mit einem doppelt durchbohrten, mit zwei Glasröhren versehenen Stopfen verschlossen; die eine engere Röhre, welche unterhalb des Stopfens endet, dient zum Einleiten der Kohlensäure, während die zweite weitere Glasröhre bis zum Ende des Kolbenhalses herabführt und zu einer Spitze ausgezogen ist. Einige Centimeter oberhalb, in dem weiteren Theil der zweiten Röhre, ist eine kleine Oeffnung angebracht, durch welche die Kohlensäure austreten kann, wenn bei dem Einbringen der Eisenchloridlösung durch die weitere Glasröhre dieselbe an der Spitze abtropft. Es wird hierdurch ein Zurücktreten der Eisenchloridlösung vermieden und zugleich im Innern eine nicht oxydirende Atmosphäre erhalten.

Das vorstehende Titrationsverfahren lässt sich auch allgemein bei Zinnlösungen zur Anwendung bringen, sofern vorhandenes Zinnchlorid vorher zu Chlorür reducirt wird. Diese Reduction gelingt nach dem Verfasser am besten mit granulirtem Blei. Die auf ein kleines Volumen

gebrachte Lösung, welche etwa ein viertel Raumtheil starke Salzsäure enthält, wird hierbei mit 5 bis 6 *g* granulirtem Blei entweder einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt oder auch 15 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt. Ist zuviel Salzsäure vorhanden, so gibt dies zu einer Abscheidung von Bleichlorid Veranlassung, wodurch jedoch die Reduction nicht beeinträchtigt wird. Nach beendeter Reduction giesst man die Lösung in die überschüssige Eisenchloridlösung, wäscht das rückständige Blei, sowie etwaiges Bleichlorid durch Decantiren vollständig aus und bestimmt schliesslich das nicht reducirte Eisenchlorid mit Kupferchlorürlösung zurück.

Zum Aufschliessen von Zinnschlacken, welche neben Zinnoxyd Antimonoxyd enthalten, versetzt H. N. Warren[1]) die fein gepulverte Substanz in einer Platinschale mit gleichen Theilen Flusssäure und Salzsäure und erwärmt kurze Zeit gelinde auf dem Sandbade. Die erhaltene Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und aus der einen Hälfte derselben werden durch Fällung mit Schwefelwasserstoff Zinn und Antimon als Sulfide niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher wenn nöthig vorerst zu reinigen ist, wird durch Glühen in Oxyde übergeführt und diese werden gewogen. Hierauf versetzt man die zweite Hälfte der Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, gibt einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure hinzu und behandelt wie zuvor mit Schwefelwasserstoff. Das sich nun allein abscheidende Antimonsulfid wird gleichfalls als Oxyd bestimmt und dessen Gewicht von der Summe der beiden Oxyde in Abzug gebracht, so dass sich das vorhandene Zinnoxyd aus der Differenz ergibt.

Mengin[2]) empfiehlt zur Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon in Legirungen das nachstehende Verfahren. Man behandelt die Legirung mit Salpetersäure, sammelt die sich abscheidenden Oxyde des Zinns und Antimons auf einem Filter, wäscht aus, glüht und wägt. Die geglühten Oxyde bringt man alsdann mit reinem gekörntem oder ausgewalztem Zinn in einen Kolben, fügt Wasser und Salzsäure hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umschwenken auf dem Sandbade. Das Antimontetroxyd wird hierbei zu Metall reducirt, während das Zinnoxyd in Zinnchlorür übergeht. Die Reduction erfordert bei einer Menge von 1,5 bis 2 *g* der Oxyde in stark salzsaurer Lösung etwa 3 Stunden und

---

[1]) Chem. News 67, 16.
[2]) Comptes rendus 119, 224.

ist dann als beendet zu betrachten, wenn von den Oxyden nichts mehr bemerkbar ist. Man decantirt die nun völlig klare Lösung, wäscht den tief schwarzen Niederschlag, welcher sich rasch auf dem Boden des Gefässes absetzt, mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser aus und sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, das mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank bringt man zur Wägung und erhält so das genaue Gewicht des gesammten vorhandenen Antimons.

Der Verfasser hat sich davon überzeugt, dass beim Auswaschen des pulverigen Antimonniederschlags keine bemerkbare Oxydation desselben stattfindet; bei strengeren Anforderungen kann das Trocknen auch im luftleeren Raume vorgenommen und das Metall bis zum Schmelzen erhitzt werden.

Nachdem man in dieser Weise das Gewicht der beiden geglühten Oxyde und dasjenige des metallischen Antimons festgestellt hat, lässt sich das Zinn einfach berechnen, indem man das Antimon als Tetroxyd von der Summe der Oxyde in Abzug bringt und die sich ergebende Differenz mit dem entsprechenden Factor multiplicirt.

Die Analyse von Phosphorzinn lässt sich nach C. A. Lobry de Bruyn[1]) unter Anwendung von Brom bewirken, indem man etwa 1 *g* Substanz in einem 60 bis 80 *cc* fassenden Kolben mit 40 bis 50 *cc* Wasser übergiesst und nach und nach 5 *cc* Brom hinzufügt; der Kolben ist hierbei in kaltes Wasser zu stellen, da eine erheblichere Erhöhung der Temperatur eine Abscheidung von Zinnoxyd veranlasst. Sollten noch kleine Mengen der angewendeten Substanz ungelöst bleiben, so gibt man noch etwas Brom hinzu und lässt einige Zeit auf einem mässig erwärmten Wasserbade stehen. Die sich ergebende rothbraune Lösung, welche man mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wird durch vorsichtiges Erwärmen in einer anfänglich bedeckten Porzellanschale vom freien Brom befreit, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass das Eindampfen nicht zu weit fortgesetzt wird, damit kein Verlust an Zinn zu befürchten ist. Letzteres kann nun direct aus der Lösung durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder auf elektrolytischem Wege nach Classen abgeschieden werden, während die Phosphorsäure in der verbleibenden Lösung in üblicher Weise zu bestimmen ist. Handelt es sich nur um die Bestimmung der Phosphorsäure, so kann man aus der

---

[1]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **12**, 262. — Chemiker-Zeitung **18**, R., 28.

Lösung, welche das Zinn als Tetrabromid enthält, das Zinn zum grössten Theil durch Eindampfen zur Trockne entfernen; durch Zufügen von Schwefelwasserstoffwasser scheidet man aus der Lösung des Verdampfungsrückstandes den Rest des Zinns aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure.

Der Verfasser empfiehlt dieses Verfahren auch zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl und weiter allgemein in solchen Fällen, bei welchen die Anwendung von Säuren ein Entweichen von Gasen verursacht und dadurch zu Verlusten führt.

Bei der Analyse von Zinn- und Weissblech löst Carnahan[1]) 5 *g* des Metalls oder der Legirung in 100 *cc* Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht in einem 500 *cc* fassenden Messkolben unter Luftabschluss und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf.

Von der erhaltenen Lösung werden 50 *cc* abgemessen und unter Zufügen von Stärkekleister mit einer Jodlösung titrirt, welche im Liter 5,38 *g* Jod, in Jodkalium gelöst, enthält. Zur Bestimmung des Eisens versetzt man 50 *cc* der Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid und titrirt mit Kaliumbichromatlösung. Die Bestimmung des Mangans lässt sich in der Weise bewerkstelligen, dass man 4 *g* der fein vertheilten Legirung mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelt; nach 15 Minuten entfernt man die abgeschiedenen Lagen von Zinn und Blei, fügt etwas Zink hinzu, lässt einige Minuten stehen, filtrirt und verdünnt das Filtrat auf 20 *cc*. Die Hälfte dieser Lösung verwendet man hierauf zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans, indem man mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht versetzt und mit Bleihyperoxyd behandelt. Blei bestimmt man am besten als Sulfat nach der Abscheidung des Zinns durch Salpetersäure; für gewöhnlich genügt es, das Blei aus der Differenz zu bestimmen, indem man für Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Silicium und so weiter 0,25 Procent berechnet.

Beträgt der Zinngehalt über 10 Procent, so wendet man besser die folgende genauere Methode an: Man löst 5 *g* der Zinnlegirung in starker Salzsäure, bringt auf 500 *cc* und lässt diese Lösung aus einer 50 *cc*-Bürette in 10 *cc* einer erhitzten Normaleisenchloridlösung (10 *g* Eisen in 1 *l*) vorsichtig bis zum Verschwinden der gelben Färbung einfliessen, worauf man den Ueberschuss von Zinnchlorür in bekannter Weise mit Jodlösung zurückbestimmt.

---

[1]) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **52**, 109.

Zur Trennung des Zinns vom Antimon und zur Bestimmung derselben in kieselsäurehaltigen Schlacken und Legirungen empfiehlt H. N. Warren [1]) die folgende Methode.

Man digerirt 2 *g* der fein gepulverten Schlacke in einer Platinschale mit einer Mischung gleicher Theile Flusssäure und Salzsäure, filtrirt nach einigen Minuten und behandelt das Filtrat unter gelindem Erwärmen mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Natronlauge gekocht; nach dem Abfiltriren der ungelöst bleibenden Schwefelmetalle werden sodann aus dem Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure Zinn und Antimon als Sulfide wieder abgeschieden. Die letzteren löst man in Königswasser, verdampft die Lösung auf ein kleines Volumen, um die überschüssige Salpetersäure möglichst zu verjagen, und fügt wieder mässig verdünnte Salzsäure hinzu. Man versetzt mit überschüssigem Ferrocyankalium und erhitzt die Lösung, welche nun eine blaue Farbe zeigen muss, zum Kochen. Das Zinn wird hierbei vollständig niedergeschlagen, während das Antimon in Lösung bleibt und im Filtrate durch Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Der Niederschlag von Ferrocyanzinn wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen getrocknet, geglüht und zur Zerstörung der organischen Substanz mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt. Alsdann wird der Rückstand durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das erhaltene Schwefelzinn kann hierauf in bekannter Weise als Oxyd bestimmt werden.

Bei Anwendung der Methode zur Trennung von Zinn und Antimon in Legirungen werden diese in Königswasser gelöst und die erhaltenen Lösungen wie oben weiter behandelt.

Zur Trennung von Zinn und Antimon mischt man nach einem anderen Vorschlage von H. N. Warren [2]) eine genügende Menge des fein gepulverten Erzes oder der Schlacke mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Borax [3]) in einem Nickeltiegel und erhitzt einige Minuten mittelst der Gebläseflamme bis zur vollen Rothgluth. Hierauf giesst man die Schmelze zweckmässig auf eine Eisenplatte aus, löst dieselbe nebst dem rückständigen Tiegelinhalt in wenig verdünnter erwärmter

---

1) Chem. News 57, 124

2) Chem. News 62, 216.

3) Im Original heisst es: „mixed with about ten times its weight of a mixture of sodium carbonate and one of borax.“

Salzsäure, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und fällt eine abgemessene Menge derselben mit Schwefelwasserstoff. Die erhaltenen Sulfide werden auf einem Wattepfropf gesammelt, welcher sich in dem Hals eines Trichters befindet, etwas ausgewaschen, dann sammt Wattepfropf in einen Kolben gebracht und einige Minuten lang mit starker Natronlauge gekocht. Man filtrirt wieder durch einen Wattepfropf und theilt das Filtrat, welches das gesammte Zinn und Antimon als Sulfostannat und Sulfoantimoniat enthält, in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte versetzt man mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Oxalsäure und erhitzt zum Kochen, bis das ungelöst bleibende Schwefelantimon rein orangeroth gefärbt erscheint; dasselbe wird alsdann abfiltrirt, durch gelindes Glühen in einem Porzellantiegel zersetzt und als Antimontetroxyd gewogen. Zur zweiten Hälfte gibt man überschüssige verdünnte Salzsäure, erwärmt, führt die sich abscheidenden Sulfide des Zinns und Antimons nach dem Abfiltriren gleichfalls in Oxyde über und wägt. Die Berechnung des Zinns ergibt sich nun in einfacher Weise aus der Differenz.

Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen dieses rasch ausführbaren und hinreichend genauen Verfahrens liegt in der richtigen Verwendung des Boraxes bei der anfänglichen Schmelze.

F. Emich[1]) verwendete bei Versuchen über das Zinn und sein Oxyd ein sehr reines Banca-Zinn, welches ausser Spuren von Kupfer und Eisen keine nachweisbaren Beimengungen enthielt.

Der Nachweis des Kupfers gelang in dem Rückstande, welcher beim Erhitzen von etwa 30 *g* Zinn im Chlorstrom hinterblieb, und die Gegenwart des Eisens gab sich zu erkennen, wenn man etwa 2 *g* Zinn in Salzsäure löste, mit Schwefelwasserstoff fällte und nach dem Einengen des Filtrates mit Ferrocyankalium prüfte. Auf diesem Wege lässt sich auch durch colorimetrische Bestimmung die Menge des Eisens annähernd feststellen.

Der Verfasser hat bei seinen Versuchen die Beobachtung gemacht, dass im Zinn sehr kleine Eisenmengen sich in höchst einfacher Weise nachweisen lassen, wenn man die Farbe der beim Schmelzen an der Luft zuerst auftretenden Oxydschicht beobachtet. Es oxydirt sich nämlich beim Schmelzen von eisenhaltigem Zinn das Eisen mit den ersten Zinnpartien, so dass es durch längeres Schmelzen des Zinns bei Luftzutritt gelingt, den Eisengehalt auf ein Minimum herabzudrücken. Bei

---

[1]) Monatshefte f. Chemie **14**, 345.

käuflichem Banca-Zinn, dessen Eisengehalt 0,001 % betrug, zeigte das Oxydationsproduct in den oberen Schichten einen zwar schwachen, aber doch eben erkennbaren Stich in's Gelblichbraune, welcher nie zu beobachten war, wenn das Metall schon einige Male zu Oxydationsversuchen gebraucht worden war. Ein aus Banca-Zinn und dem käuflichen »reinen« Zinn hergestelltes Gemisch, welches etwa 0,003 % Eisen enthielt, gab ein Oxyd, dessen obere Schicht schon sehr deutlich in's Gelbbraune spielte.

Bei Ausführung einer solchen Prüfung ist das Zinn (0.5—1 *g*) 2 bis 3 Stunden lang zu erhitzen.

A. Classen und R. Ludwig[1]) haben mitgetheilt, unter welchen Verhältnissen die Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon auf elektrolytischem Wege aus der Lösung der Sulfosalze gelingt.

Nach einem späteren Vorschlage von A. Classen und R. Schelle[2]) lässt sich die Bestimmung des Zinns in der vom Antimon befreiten Flüssigkeit weit einfacher und leichter ausführen, wenn man das in Schwefelnatrium gelöste Zinnsulfid in saures oxalsaures Zinn überführt und letztere Lösung elektrolysirt. Dieses Verfahren bietet zugleich den Vortheil, dass man das Zinn in schöner Form und sehr fest an der Platinschale anhaftend erhält. Zur Ueberführung in die oxalsaure Doppelverbindung zersetzt man entweder die Sulfosalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt so den grössten Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint, oder man fügt zu der erhitzten alkalischen Lösung der Sulfosalze direct Wasserstoffsuperoxyd, bis dieselbe farblos geworden ist. Man säuert mit Schwefelsäure bis zur Abscheidung der Zinnsäure an, neutralisirt mit Ammoniak und fügt noch etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu. In beiden Fällen zersetzt man den Ueberschuss an letzterem durch Erhitzen, lässt die Zinnsäure sich absetzen, filtrirt und spritzt den Niederschlag mit Hülfe einer Oxalsäurelösung in ein Becherglas. Das Filter wird mit einer heissen Lösung von Oxalsäure ausgewaschen und die Zinnsäure sodann unter Erwärmen gelöst. Bisweilen bleibt hierbei etwas Schwefel ungelöst, welcher durch Filtration zu entfernen ist. Man sammelt die Lösung in einer gewogenen, zur Elektrolyse bestimmten Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem

---

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 103 (1886) und **26**, 82 (1887).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2897.

Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 *cc* dieser Salzlösung enthält.

Die Verfasser elektrolysirten unter Anwendung einer Stromstärke von 8 bis 10 *cc* Knallgas in der Minute.

Ueber die Oxydationsproducte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn gebildet werden, hat C. H. H. Walker[1]) Angaben gemacht, aus welchen hervorgeht, dass die Zusammensetzung derselben je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen eine wechselnde und ziemlich unbestimmte ist.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski**.

Eine Neuberechnung der Atomgewichte, beziehungsweise eine kritische Besprechung der vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen hat F. W. Clarke[2]) als zweite Auflage seines 1882 erschienenen Buches veröffentlicht. Er hat dabei die verschiedenen seit jener Zeit neu veröffentlichten einzelnen Atomgewichtsbestimmungen, sowie die zusammenfassenden Arbeiten über die Atomgewichte eingehend berücksichtigt. Von letzteren seien hier die in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen Neuberechnungen von Sebelien[3]) und Ostwald[4]) erwähnt. Das gegen die ganze durch Stas begründete Richtung der Atomgewichtsbestimmung sich wendende Buch von Hinrichs[5]) erwähnt der Verfasser nur kurz.

---

1) Journal of the chemical Society **63**, 845.

2) The Constants of Nature Part V. A Recalculation of the atomic weigths by Frank Wigglesworth Clarke. New edition, revised and enlarged. City of Washington published by the Smithsonian Institution 1897.

3) Sebelien. Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte. Braunschweig 1884.

4) Ostwald, W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., I, 18—128. Leipzig 1891.

5) The true atomic weight of the chemical elements and the unity of matter. St. Louis 1894; in seinem Hauptinhalt auch in einer Reihe von Artikeln in den Comptes rendus 1893 und 1894, Zeitschrift für anorganische Chemie **5**, 393, veröffentlicht. Der von Hinrichs vertretene Standpunkt ist im Wesentlichen der, dass man die Atomgewichtswerthe nicht direct aus den Analysen ableiten könne, da die gefundenen Werthe Functionen der angewandten Menge seien. Man müsse daher Bestimmungen mit verschiedenen Mengen vornehmen und aus diesen ableiten, welchem Grenzwerthe die fortschreitenden Zahlen sich nähern Dieser Grenzwerth sei das wahre Atomgewicht.

Es ist auch bei seinem ganz eigenartigen Standpunkte, der fast nirgends Anklang gefunden hat, nicht wohl im Auszug zu behandeln.[1])

Wir müssen es uns natürlich versagen, auf die Einzelheiten des Clarke'schen Werkes einzugehen, und geben zum Schlusse nur die Tabellen von Clarke, und zwar namentlich deshalb, weil sich dabei auch eine völlige Umrechnung auf O = 15,88 findet.

Wir wollen aber die Gelegenheit der Besprechung dieses Werkes benutzen, um an Hand desselben über die Neubestimmungen des Verhältnisses von Wasserstoff und Sauerstoff zu berichten, welche trotz ihrer Wichtigkeit bisher in dieser Zeitschrift nicht besprochen wurden, weil eine Behandlung dieses Gegenstandes in der sonst gerade bei den Atomgewichtsbestimmungen üblichen Ausführlichkeit ganz unthunlich erschien.

Zur Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind von jeher die beiden Principien der Synthese des Wassers und der Vergleichung der Gasdichten benutzt worden.

Nach dem ersten Principe führten 1821 Berzelius und Dulong[2]) Bestimmungen aus durch Ueberleiten von Wasserstoff über Kupferoxyd und Wägung des gebildeten Wassers. Wenn man die Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt, ergibt sich aus diesen Bestimmungen das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff wie 1 : 15,894.

1842 führte Dumas[3]) nach dem gleichen Principe Bestimmungen aus. Das Mittel derselben ergibt nach den Berechnungen von Clarke, auf's Vacuum reducirt: 1 : 15,9607. Im selben Jahre führten Erdmann und Marchand[4]) zwei Bestimmungsreihen durch, die 1 : 15,939 und 1 : 16,010 ergaben. Der Mittelwerth derselben ist 1 : 15,975 und, wenn man aus den Summen des Wasserstoffs und Wassers rechnet, 1 : 15,966.

---

1) Direct gegen Hinrichs hat sich unter Anderen van der Plaats (Comptes rendus **116**, 1367) gewandt. Er gibt bei dieser Gelegenheit eine Kritik der von Hinrichs angegriffenen Stas'schen Werthe von einem neuen Gesichtspunkte aus und findet, dass sie mit den von ihm 1886 (vergl. diese Zeitschrift **26**, 275) berechneten sehr gut übereinstimmen. Bei dieser Gelegenheit hebt er hervor, dass sich aus den Werthen NH_4 = 18,078 und N = **14**,052 ergibt H = 1,0065 und somit H : O = 1 : 15,8967.

2) Thomsons Annals of Philosophy 1821, S. 50.

3) Comptes rendus **14**, 537.

4) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 461.

Diese älteren Werthe sind mit manchen Fehlern behaftet. Die wesentlichsten derselben sind, dass das metallische Kupfer occludirten Wasserstoff zurückhält, dass durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff etwas Schwefelsäure enthält, dass in aus Zink entwickeltem Wasserstoff stets Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind und endlich, dass das aus Nitrat hergestellte Kupferoxyd Gase, speciell Stickstoff eingeschlossen enthält.

Auf dem gleichen Princip beruhende Bestimmungen hat J. Thomson [1]) 1870 ausgeführt, theils durch Ueberleiten von Wasserstoff über Kupferoxyd, theils durch directe Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Er fand, dass 1 Liter Wasserstoff 0,8091 *g* Wasser lieferte, daraus berechnet sich auf Grund der Regnault'schen Dichtebestimmungen H : O = 1 : 15,9605.

Clarke macht darauf aufmerksam, dass nach den später zu besprechenden Correctionen der Regnault'schen Werthe durch Crafts sich diese Zahl umrechnet in 1 : 15,91.

1887 erschien die Arbeit von Cooke und Richards [2]), welche den angewandten Wasserstoff und das durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd gebildete Wasser wogen. Das Kupferoxyd war aus elektrolytischem Kupfer hergestellt, und der Wasserstoff entweder aus chemisch reinem Zink und Salzsäure, oder elektrolytisch, oder endlich aus Kalilauge und Aluminiumblech entwickelt und sorgfältig gereinigt.

Die erhaltenen Werthe lieferten unter Berücksichtigung der Volumveränderung evacuirter Glasgefässe das Verhältniss 1 : 15,869.

Keiser [3]) veröffentlichte 1887 und dann 1888 die Ergebnisse von Versuchen, bei denen er Wasserstoff zuerst von Palladium absorbiren liess, dann durch Erhitzen austrieb und über glühendes Kupferoxyd leitete. Er erhielt bei den vorläufigen Versuchen 15,864, bei der eigentlichen Versuchsreihe 15,95 für das Atomgewicht des Sauerstoffs.

In einer ganz neuerdings erschienenen (von Clarke noch nicht mit besprochenen) Arbeit hat Keiser [4]) die Synthese des Wassers in der Art durchgeführt, dass er in einem Phosphorpentoxyd enthaltenden Rohre

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **3**, 928.

2) Proceed. Amer. Acad. **23**, 149 u. 182. American chemical Journal **10**, 81 u. 191; von den Verfassern eingesandt.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 2323. American chemical Journal **10**, 249.

4) American chemical Journal **20**, 733.

Wasserstoff von Palladium absorbiren liess und dessen Menge aus der Gewichtszunahme ermittelte. Hierauf liess er trocknes Sauerstoffgas in langsamem Strome zutreten, wodurch aller Wasserstoff zu Wasser verbrannt wurde. Durch Auspumpen des Sauerstoffüberschusses und Wägung konnte der verbrauchte Sauerstoff ermittelt werden, und schliesslich wurde auch das gebildete Wasser direct gewogen.

Die recht gut übereinstimmenden Versuche gaben im Mittel H : O = 1 : 15,880.

1889 veröffentlichte Lord Rayleigh[1]) die Ergebnisse von Versuchen zur Synthese des Wassers, bei welchen Wasserstoff und Sauerstoff in Glasgefässen gewogen, dann gemischt und im Eudiometer verpufft wurden. Der überschüssige Rest des einen Gases wurde gemessen. Die unter Berücksichtigung der Volumveränderung evacuirter Glasgefässe berechneten Werthe ergaben im Mittel 1 : 15,89.

Noyes[2]) veröffentlichte 1889 und 1890 zwei Abhandlungen, in denen er Versuche mittheilt, durch Ueberleiten von Wasserstoff über glühendes Kupferoxyd und Auffangen des gebildeten Wassers im selben Rohre aus der Gewichtszunahme den Wasserstoff zu bestimmen und dann durch Austreiben des Wassers und Zurückwiegen auch dessen Menge zu ermitteln. Im Durchschnitt von 24 Versuchen erhielt er 1 : 15,8966.

Dittmar und Henderson[3]) führten im Wesentlichen nach dem alten Princip der Ueberleitung eines Wasserstoffstromes über glühendes Kupferoxyd, jedoch unter Anwendung ganz reinen und trockenen Wasserstoffs, im Jahre 1890 Synthesen des Wassers aus, welche zu der Zahl 15,8667 führten.

Leduc[4]) fand nach demselben Princip 1892 den Werth 15,881.

E. W. Morley[5]) veröffentlichte 1895 die Ergebnisse seiner mit ausserordentlicher Sorgfalt durchgeführten Versuche. Er wog das Wasserstoffgas in Palladium absorbirt, den Sauerstoff in grossen Glasballons, mischte die Gase dann und verbrannte sie durch elektrische Funken, worauf er auch das gebildete Wasser zur Wägung brachte. Das Mittel dieser äusserst exacten Versuche beträgt 1 : 15,8790.

---

[1]) Proceedings of the Royal society **45**, 425.

[2]) American chemical Journal **11**, 155, und **12**, 441.

[3]) Proceedings of the Royal Society Glasgow **22**, 33.

[4]) Comptes rendus **115**, 41.

[5]) On the density of oxygen and hydrogen, and on the ratio of their atomic weights. Smithsonian contribution to knowledge Washington 1895.

Julius Thomsen[1]) hat 1894 und 1895 eine Reihe von Bestimmungen in der Art ausgeführt, dass er durch Auflösen von Aluminium in Kalilauge Wasserstoff entwickelte und dessen Menge aus dem Gewichtsverlust des Entwickelungsapparates feststellte. Der Wasserstoff wurde mit Sauerstoff gemischt verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Es ergab sich so 1 : 15,869.

Hinsichtlich der Gasdichten erwähnt Clarke die älteren Bestimmungen kurz und gibt sodann folgende Zusammenstellung:

1841 veröffentlichten Dumas und Boussingault[2]) ihre Messungen, nach denen die mittleren Werthe für Wasserstoff 0,0693 und für Sauerstoff 1,10567 sind, woraus sich H : O = 1 : 15,9538 berechnet.

1845 erschien Regnault's Arbeit[3]), welche die Dichte des Wasserstoffs = 0,06923, die des Sauerstoffs = 1,105633 angibt, was einem Verhältniss H : O = 1 : 15,9628 entspricht.

Crafts[4]) hat gezeigt, dass bei den Regnault'schen Versuchen der von Agamennone[5]) und Lord Rayleigh[6]) hervorgehobene volumenvermindernde Einfluss des äusseren Luftdrucks auf evacuirte Gefässe nicht berücksichtigt und demnach eine Correctur anzubringen ist, durch welche obige Werthe 0,06949 und 1,10562 werden, was einem Verhältniss 1 : 15,9105 entspricht. Clarke weist darauf hin, dass offenbar auch bei den Versuchen von Dumas und Boussingault die gleiche Correctur anzubringen ist, so dass sich aus deren Zahlen das Verhältniss 1 : 15,9015 berechnet.

Lord Rayleigh[7]) hat 1888 und 1892 zwei Serien von Dichtebestimmungen sorgfältig gereinigter Gase veröffentlicht, welche H : O = 1 : 15,884, respective 15,882 ergaben.

1889 bestimmte Cooke[8]) die Dichte des Wasserstoffs zu 0,06938. Dieser Werth liefert mit dem von Crafts corrigirten Regnault'schen Sauerstoffwerth ein Verhältniss 1 : 15,890.

---

1) Zeitschrift f. physik. Chemie **13**, 398 und Zeitschrift f. anorgan. Chemie **11**, 14.

2) Comptes rendus **12**, 1005.

3) Comptes rendus **20**, 975.

4) Comptes rendus **106**, 1662.

5) Atti Rendiconti Acad. Lincei 1884.

6) Proceedings of the Royal society **43**, 356.

7) Proceedings of the Royal society **43**, 356 u. **50**, **448**.

8) Proc. Amer. Acad. **24**, 202; American chemical Journal **11**, 509.

Leduc[1]) fand 1891 die Dichte des Wasserstoffs zu 0,06948, die des Sauerstoffs zu 1,10506, woraus sich das Verhältniss 1 : 15,905 ableitet.

1895 erschien die Abhandlung über die ganz eingehenden Bestimmungen von Morley.[2]) Dieser Autor fand für das Gewicht eines Liters Sauerstoff als Mittel dreier sehr nahe übereinstimmender Versuchsreihen 1,42900 *g*.

Im Mittel von 5 Versuchsreihen ergab sich das Gewicht eines Liters Wasserstoff zu 0,089897 *g*, wenn man nur das Resultat der beiden letzten, von minimalen Einwänden freien Versuchsreihen in's Auge fasst, so wird der Werth = 0,089872 *g*.

Hieraus berechnet sich H : O = 1 : 15,9001. Dieser Werth ist zweifellos der best bestimmte von allen.

Julius Thomson[3]) hat 1896 Messungen der Volumina mitgetheilt, welche einer Einheit Aluminium entsprechen und, da er in seiner oben erwähnten Arbeit deren Gewichte bestimmt hat, lassen sich auch hieraus die Dichten berechnen.

Er fand das Litergewicht für Wasserstoff = 0,089947 *g*, das für Sauerstoff = 1,42906 *g*. Das Verhältniss H : O ist demnach 1 : 15,887.

Stellt man die Verhältnisse der Dichten nach obigen Bestimmungen zusammen, so ergibt sich:

Dumas und Boussingault cor.	1 : 15,9015
Regnault cor.	1 : 15,9105
Rayleigh 1888	1 : 15,884
» 1892	1 : 15,882
Cooke	1 : 15,890
Leduc	1 : 15,905
Morley (alle Werthe berücksicktigt)	1 : 15,8955
Thomsen	1 : 15,8878
Gesammtmittel	1 : 15,8948

Wenn man die weniger genauen Wasserstoffwerthe Morley's ausser Betracht lässt, wird das Mittel 15,8991.

Jedenfalls kommt den Morley'schen Werthen bei Weitem das grösste Gewicht zu.

---

1) Comptes rendus **113**, **186**.

2) Siehe Anm. **5** auf S. **326**.

3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **12**, **4**.

Das Verhältniss der Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff, wie es obige Zahlen liefern, ist nun aber kein genauer Maassstab für das Verhältniss der Atomgewichte, da sich die Gase nicht genau im Volumverhältniss 2 : 1 vereinigen. [1])

Scott[2]) hat 1887, 1888 und 1893 Versuche über diesen Punkt veröffentlicht, aus denen sich ergibt, dass 2,00245 Volumina Wasserstoff sich mit 1 Volumen Sauerstoff vereinigen.

Morley hat ebenfalls diesen Werth bestimmt und findet 2,00274 : 1. Er zeigte, dass die Scott'schen Versuche bei Reduction auf 0° ergeben 2,00285 : 1 und dass also im Mittel 2,0028 : 1 anzunehmen sei.

Berechnet man unter Berücksichtigung dieser Correction das Verhältniss der Atomgewichte, so erhält man aus obigem Gesammtmittel O = 15,8726 und (Morley's weniger gute Wasserstoffwerthe ausgelassen) 15,8769.

Das Gesammtmittel des Atomgewichtes für Sauerstoff wird demnach bei Berücksichtigung aller Versuche

aus der Synthese des Wassers	15,8837
aus dem Verhältniss der Gasdichten . .	15,8726
Mittel	15,8821 [3])

Scheidet man bei den ersteren die Werthe Keiser's[4]) und bei den zweiten die Morley'schen weniger genauen Wasserstoffwerthe aus, so ergibt sich

aus der Synthese des Wassers	15,8796
aus dem Verhältniss der Gasdichten . .	15,8769
Mittel	15,8794 [3])

Morley, dessen Versuche weitaus den grössten Werth besitzen, rechnet aus seinen Bestimmungen allein den Mittelwerth 15,879 aus.

Im Anschluss an die Besprechung des Verhältnisses der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs sei hier noch eine ganze Reihe von

---

[1]) Hierzu erwähnen wir auch die Abhandlung von E. Vogel. (The Atomic Weights are under atmospheric pressure not identical with the specific gravities; vom Verfasser eingesandter Separatabdruck ohne Citat. (Almeda Cal. 1893.)

[2]) Proc. Roy. Soc. **42**, 396, **53**, 130. Nature **37**, 439. Philos. Transact. **184**, 543.

[3]) Die Art wie diese Gesammtmittel berechnet sind, lässt sich nicht aus dem Original entnehmen. Jedenfalls sind sie nicht einfache Mittel der beiden darüberstehenden Zahlen **W. F.** und **A. C.**

[4]) Hierzu ist um so mehr Berechtigung vorhanden, weil die neueren Werthe Keiser's, welche von Clarke bei dieser Mittelziehung nicht berücksichtigt werden konnten, mit dem Mittelwerthe 15,8796 wesentlich besser übereinstimmen, denn sie geben 15,880.

Abhandlungen erwähnt, welche sich mit der Frage beschäftigen, ob man die Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 oder aus Sauerstoff = 16 beziehen solle. Wie aus dem in Heft 2 dieses Jahrgangs Seite 138 mitgetheilten Commissionsbeschluss hervorgeht, ist nun im Wesentlichen eine Einigung dahin erzielt worden, für praktische Zwecke O = 16 als Einheit anzunehmen.

Es haben sich über diese Frage ausgesprochen: T. P. Venable[1], B. Brauner[2], Lothar Meyer und K. Seubert[3], W. Ostwald[4], W. A. Noyes[5], K. Seubert[6], F. W. Küster[7], W. Fresenius[8].

Indem wir hinsichtlich aller anderen Neuberechnungen auf das Clarke'sche Original verweisen, lassen wir nun noch seine Tabelle folgen.

	H = 1	O = 16
Aluminium	26,91	27,11
Antimon	119,52	120,43
Argon	?	?
Arsen	74,44	75,01
Baryum	136,39	137,43
Beryllium	9,01	9,08
Blei	205,36	206,92
Bor	10,86	10,95
Brom	79,34	79,95
Cadmium	111,10	111,95
Cäsium	131,89	132,89
Calcium	39,76	40,07
Cer	139,10	140,20
Chlor	35,18	35,45
Chrom	51,74	52,14
Eisen	55,60	56,02
Erbium	165,06	166,32

1) Journal of analytical chemistry **4**, 365.

2) Chem. News **58**, 307; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1186; Zeitschrift für anorgan. Chemie **14**, 256.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 872, 1392.

4) Ebenda **22**, 1021 und 1721.

5) Ebenda **24**, 238.

6) Zeitschrift für anorgan. Chemie **13**, 412.

7) Ebenda **14**, 251.

8) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 361.



	H = 1	O = 16
Fluor	18,91	19,06
Gadolinium	155,57	156,76
Gallium	69,38	69,91
Germanium	71,93	72,48
Gold	195,74	197,23
Helium	?	?
Indium	112,99	113,85
Iridium	191,66	193,12
Jod	125,89	126,85
Kalium	38,82	39,11
Kobalt	58,49	58,93
Kohlenstoff	11,92	12,01
Kupfer	63,12	63,60
Lanthan	137,59	138,64
Lithium	6,97	7,03
Magnesium	24,10	24,28
Mangan	54,57	54,99
Molybdän	95,26	95,99
Natrium	22,88	23,05
Neodym	139,70	140,80
Nickel	58,24	58,69
Niob	93,02	93,73
Osmium	189,55	190,99
Palladium	105,56	106,36
Phosphor	30,79	31,02
Platin	193,41	194,89
Praseodym	142,50	143,60
Quecksilber	198,49	200,00
Rhodium	102,23	103,01
Rubidium	84,78	85,43
Ruthenium	100,91	101,68
Samarium	149,13	150,26
Sauerstoff	15,88	16,00
Scandium	43,78	44,12
Schwefel	31,83	32,07
Selen	78,42	79,02
Silber	107,11	107,92
Silicium	28,18	28,40
Stickstoff	13,93	14,04
Strontium	86,95	87,61
Tantal	181,45	182,84

	H = 1	O = 16
Tellur	126,52	127,49
Terbium	158,80	160,00
Thallium	202,61	204.15
Thorium	230.87	232,63
Thulium	169,40	170,70
Titan	47,79	48,15
Uran	237,77	239,59
Vanadin	50,99	51,38
Wasserstoff	1,000	1,008
Wismuth	206,54	208,11
Wolfram	183,43	184,83
Ytterbium	171,88	173,19
Yttrium	88,35	89,02
Zink	64,91	65,41
Zinn	118,15	119,05
Zirkonium	89,72	90,40

Ueber die Werthe empirischer Aräometertheilungen.

Von

Paul Fuchs.

Für die vielfach noch heute zur Anwendung gelangenden älteren Aräometer mit empirischen Scalen lässt sich oftmals ein Kriterium für die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Theilung in Form von fundamental festgelegten Zahlenwerthen nicht auffinden. Die in der Litteratur zerstreuten Angaben stehen zudem zum Theil mit einander in Widerspruch, so dass sich die hieraus erwachsenden Uebelstände sowohl bei der Anfertigung derartiger Instrumente als auch bei der Bestimmung von Fehlern an fertigen Aräometern bemerkbar machten. Deshalb zeigen die von verschiedenen Herstellungsorten stammenden Messinstrumente oftmals bedeutende Abweichungen von einander, welche eben in der ungenügenden Kenntniss der vom Autor zu Grunde gelegten Zahlenwerthe ihre Ursache haben.

Ferner sind eine Anzahl von Instrumenten im Gebrauch, für welche in der Litteratur Grundlagen überhaupt nicht zu finden sind, wie zum Beispiel das hunderttheilige Aräometer für Salzsäure.

Zur Klärung dieser Verhältnisse sind an einigen zuverlässigen Instrumenten Bestimmungen ausgeführt worden und in den nachstehenden Tafeln niedergelegt. Um einen Vergleich mit der modernen, rationellen Baumé-Scale zu ermöglichen, ist dieselbe mit aufgeführt worden. Zur besseren Uebersicht ist das zu besprechende Material in zwei Abtheilungen getrennt worden, und zwar in:

A. Aräometer für allgemeinen Gebrauch mit gleichtheiliger Scala und

B. Aräometer mit Theilungen, welche Beziehungen zu einer bestimmten, auf dem Instrument vermerkten Substanz haben.

A.

Die zu dem Aräometer nach Baumé gehörige Tafel ist unter Benutzung der neuen rationellen Formel

$$d_n = \frac{144,32}{144,32 - n},$$

in welcher d die Dichtigkeit bei n Grad bedeutet, für fortschreitende Zehntel-Grade von 0 bis 72° berechnet. Für die ganzen Grade sind in der letzten Spalte die Differenzen unter △ angegeben, die Zehntel sind von Grad zu Grad interpolirt. Die Tafel zum Aräometer nach Beck, welches öfters unter dem Namen »Laugenprober nach Beck« verwandt wird, ist nach der Formel

$$d_n = \frac{170,0}{170,0 - n}$$

berechnet worden. Die Theilung, welche über 0 und unter 0 gleichtheilig fortgesetzt wird, hat hier nur für Körper mit grösserer Dichtigkeit als Wasser Werth, da, wie oben schon bemerkt, das Instrument heute wohl nur noch als Wage für Kali- und Natronlaugen Anwendung findet. Die Tafel zum Instrument von Cartier, bekanntlich eine Modification der Original-Baumé-Scale, welche heute noch Anwendung zum Messen von Ammoniak und Spiritus findet, ist berechnet worden nach der Formel

$$d_n = \frac{137,61}{126,85 + n}.$$

Ein Interesse für eine Tafel nach dieser Formel, bestimmt für Flüssigkeiten mit grösserer Dichtigkeit als die Einheit, liegt nicht vor, weshalb dieselbe hier auch nicht mit angeführt wird.

B.

Zahlreicher als die in die erste Kategorie gehörenden sind die eingangs unter B. aufgeführten Instrumente mit Theilungen, deren Angaben Beziehungen zu bestimmten Substanzen haben. Hier könnten nun zwei Untergruppen gebildet werden, und zwar wären zuerst Aräometer, die Anwendung auf ganze Gruppen bestimmter Substanzen erlauben, wie beispielsweise Oelprober, zu besprechen und sodann Instrumente, deren Angaben nur auf eine Substanz, wie zum Beispiel Salzsäure, Essigsäure etc., Bezug haben.

Demnach ergibt sich folgende Eintheilung:

I.

α) Die Oelwage nach Fischer,
β) das Grad-Aräometer für schwere Oele,
γ) das Grad-Aräometer für leichte Oele, und
δ) das Procent-Salinometer.

II.

α) Das hunderttheilige Procent-Aräometer für Salzsäure und
β) das hunderttheilige Procent-Aräometer für Essigsäure.

Die Oelwage nach Fischer soll eine Unterscheidung von Oelen nach Graden ermöglichen. So wird angegeben, dass ein künstlich gereinigtes Raps- oder Rübsen-Oel 38—39°, Leinöl 29—30°, Petroleum 130—140° zeigen soll u. s. w. Dem Instrument wird ferner auf dem Thermometer statt Temperatur-Graden eine Temperatur-Correctionstheilung gegeben, und zwar entspricht eine Temperaturänderung von ± 3,0° C. einer Gradänderung der Aräometer-Ablesung um ± 1°. Die Zahlenwerthe sind berechnet worden nach der Formel

$$d_n = \frac{400}{400 + n}.$$

Die Grad-Aräometer für schwere und leichte Oele verfolgen ähnliche Zwecke wie die Fischer'sche Oelwage. Die Theilung von 10—50° gehört dem Instrument für leichte, die von 45—80° dem Instrument für schwere Oele an. In der Tafel sind die Beziehungen der Dichtigkeiten zu den Oelgraden angegeben.

Das Procent-Salinometer soll die in Wasser gelösten Salze, wie Kochsalz, Gyps etc. etc., angeben. Die Beziehungen der 15 auf dem Instrument getheilten Procente zur Dichtigkeit enthält die Tafel. Zum Vergleich sind die hier hauptsächlich in Betracht kommenden Salzlösungen mit ihren Dichtigkeiten nach steigendem Procentgehalt ebenfalls mit angeführt. Darnach dürfte die Theilung des Salinometers etwa das mittlere specifische Gewicht der oben angeführten Lösungen angeben, eine Genauigkeit, die für viele technische Zwecke nicht ausreichend sein dürfte.

Ein merkwürdiges Instrument ist das hunderttheilige Procent-Aräometer für Salzsäure. Man hat hier die concentrirteste Salzsäure = 100 gesetzt und das Intervall von 0—100 glatt durchgetheilt. Die zum Instrument gehörige Tafel ist als belanglos nicht mit aufgeführt worden.

Auch der hunderttheilige Essigprober hat eine gleichtheilige Scala. Die Beziehungen der einzelnen Grade zur Dichtigkeit

und zu Gewichts-Procenten **Essigsäure** (CH_3 — COOH) enthält die Tafel. Analog der Fischer'schen Oelwage hat das Instrument ein Thermometer mit Temperatur-Corrections-Theilung, und zwar entspricht eine Temperatur-Aenderung von $\pm$ 1,2° C. einer Aenderung der Aräometer-Ablesung um $\pm$ 1°.

Tafel I.

Rationelle Baumé-Scala und Dichtigkeit
d 15/15.

n	Zehntel Grade										Δ pro 1°
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0	1,0000	1,0006	1,0013	1,0020	1,0027	1,0034	1,0041	1,0048	1,0055	1,0062	
1	0069	0076	0083	0090	0098	0105	0112	0119	0126	0133	697
2	0140	0147	0154	0162	0169	0176	0183	0190	0197	0205	707
3	0212	0219	0226	0234	0241	0248	0255	0263	0270	0277	718
4	0285	0292	0299	0307	0314	0321	0329	0336	0344	0351	727
5	0358	0366	0373	0381	0388	0396	0403	0411	0418	0426	733
6	0433	0441	0448	0456	0464	0471	0479	0486	0494	0502	748
7	0509	0517	0525	0532	0540	0548	0556	0563	0571	0579	759
8	0586	0594	0602	0610	0618	0625	0633	0641	0649	0657	771
9	0665	0673	0680	0688	0696	0704	0712	0720	0728	0736	782
10	1,0744	1,0752	1,0760	1,0768	1,0776	1,0784	1,0792	1,0800	1,0808	1,0817	794
1	0825	0833	0841	0849	0857	0865	0874	0882	0890	0898	805
2	0906	0915	0923	0931	0940	0948	0956	0965	0973	0981	817
3	0989	0998	1006	1015	1023	1032	1040	1048	1057	1065	830
4	1074	1082	1091	1099	1108	1117	1125	1134	1142	1151	843
5	1159	1168	1177	1185	1194	1203	1212	1220	1229	1238	856
6	1246	1255	1264	1273	1282	1291	1299	1308	1317	1326	869
7	1335	1344	1353	1362	1371	1380	1389	1397	1406	1415	883
8	1424	1434	1443	1452	1461	1470	1479	1488	1497	1506	896
9	1516	1525	1534	1543	1553	1562	1571	1580	1590	1599	912
20	1,1608	1,1618	1,1627	1,1636	1,1646	1,1655	1,1665	1,1674	1,1684	1,1693	926
1	1702	1712	1722	1731	1741	1750	1760	1769	1779	1788	941
2	1798	1808	1818	1827	1837	1847	1856	1866	1876	1886	956
3	1895	1905	1915	1925	1935	1945	1955	1965	1974	1984	972
4	1994	2004	2014	2024	2034	2044	2054	2065	2075	2085	988
5	2095	2105	2115	2125	2136	2146	2156	2166	2176	2187	1005
6	2197	2207	2218	2228	2239	2249	2259	2270	2280	2290	1022
7	2301	2311	2322	2333	2343	2354	2364	2375	2385	2396	1039
8	2407	2417	2428	2439	2450	2460	2471	2482	2493	2503	1057
9	2514	2525	2536	2547	2558	2569	2580	2591	2602	2613	1075

n	Zehntel-Grade										△ pro 1°
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
30	1,2624	1,2635	1,2646	1,2657	1,2668	1,2679	1,2691	1,2702	1,2713	1,2724	1094
1	2735	2746	2758	2769	2780	2792	2803	2814	2826	2837	1114
2	2849	2860	2872	2883	2895	2906	2918	2929	2941	2952	1133
3	2964	2976	2987	2999	3011	3023	3034	3046	3058	3070	1154
4	3081	3093	3105	3117	3129	3141	3153	3165	3177	3189	1175
5	3201	3213	3225	3238	3250	3262	3274	3286	3299	3312	1196
6	3323	3335	3348	3360	3373	3385	3397	3410	3422	3435	1218
7	3447	3460	3472	3485	3498	3510	3523	3536	3548	3561	1241
8	3574	3587	3599	3612	3625	3638	3651	3664	3677	3690	1265
9	3702	3716	3729	3742	3755	3768	3781	3794	3808	3821	1288
40	1,3834	1,3847	1,3861	1,3874	1,3887	1,3901	1,3914	1,3928	1,3941	1,3954	1313
1	3968	3981	3995	4009	4022	4036	4050	4063	4077	4091	1339
2	4104	4118	4132	4146	4160	4174	4188	4202	4216	4230	1365
3	4243	4258	4272	4286	4300	4314	4329	4344	4357	4371	1392
4	4385	4400	4414	4429	4443	4458	4472	4487	4501	4516	1419
5	4530	4545	4560	4575	4589	4604	4619	4634	4649	4663	1448
6	4678	4693	4708	4723	4738	4754	4769	4784	4799	4814	1477
7	4829	4844	4860	4875	4891	4906	4921	4937	4952	4967	1508
8	4983	4999	5014	5030	5046	5061	5077	5093	5109	5124	1539
9	5140	5156	5172	5188	5204	5220	5236	5252	5268	5285	1571
50	1,5301	1,5317	1,5338	1,5350	1,5366	1,5383	1,5399	1,5415	1,5432	1,5448	1605
1	5465	5481	5498	5515	5532	5548	5565	5582	5590	5615	1639
2	5632	5649	5666	5683	5701	5718	5735	5752	5769	5786	1675
3	5803	5821	5838	5856	5873	5891	5908	5926	5943	5961	1711
4	5978	5996	6014	6032	6050	6068	6086	6103	6121	6139	1749
5	6157	6175	6194	6212	6230	6249	6267	6285	6303	6322	1788
6	6340	6359	6377	6396	6415	6434	6452	6471	6490	6508	1829
7	6527	6546	6560	6585	6604	6623	6642	6661	6680	6700	1871
8	6719	6738	6758	6777	6797	6817	6836	6856	6875	6895	1914
9	6915	6935	6955	6975	6995	7015	7035	7055	7075	7095	1959
60	1,7115	1,7136	1,7156	1,7177	1,7197	1,7218	1,7238	1,7259	1,7280	1,7300	2006
1	7321	7342	7363	7384	7405	7426	7447	7468	7489	7510	2054
2	7531	7553	7574	7596	7617	7639	7660	7682	7704	7725	2104
3	7747	7769	7791	7813	7835	7857	7879	7901	7923	7946	2155
4	7968	7990	8013	8036	8058	8081	8104	8126	8149	8171	2209
5	8194	8217	8241	8264	8287	8310	8334	8357	8380	8403	2263
6	8426	8450	8474	8498	8522	8546	8569	8593	8617	8641	2323
7	8665	8689	8714	8738	8763	8787	8812	8836	8860	8885	2383
8	8909	8934	8960	8985	9010	9035	9060	9085	9110	9135	2445
9	9160	9186	9212	9238	9264	9289	9315	9341	9367	9392	2510
70	1,9418	1,9445	1,9471	1,9498	1,9524	1,9551	1,9577	1,9604	1,9630	1,9657	2578
1	9683	9710	9737	9765	9792	9819	9846	9873	9900	9928	2648
72	1,9955										2717

Tafel 2.

Scala nach Beck und Dichtigkeit
d 15/15.

n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit
0	1,0000	20	1,1333	40	1,3077
1	1,0059	1	1409	1	3178
2	0119	2	1486	2	3281
3	0179	3	1565	3	3386
4	0241	4	1644	4	3492
5	0303	5	1724	5	3600
6	0365	6	1805	6	3710
7	0429	7	1888	7	3821
8	0494	8	1972	8	3934
9	0559	9	2057	9	4049
10	1,0625	30	1,2143	50	1,4167
1	0692	1	2230	1	4286
2	0759	2	2318	2	4407
3	0828	3	2408	3	4530
4	0897	4	2500	4	4655
5	0968	5	2593	5	4783
6	1039	6	2687	6	4913
7	1101	7	2782	7	5045
8	1184	8	2879	8	5179
9	1258	9	2977	9	5315
				60	1,5455

Tafel 3.

Scala nach Cartier und Dichtigkeit
d 15,5/15,5.

n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit
10	1,0055	20	0,9371	30	0,8773	40	0,8247	50	0,7781
1	0,9982	1	9329	1	8717	1	8198	1	7737
2	9910	2	9245	2	8663	2	8149	2	7694
3	9839	3	9183	3	8608	3	8102	3	7651
4	9770	4	9122	4	8555	4	8054	4	7609
5	9701	5	9062	5	8522	5	8007	5	0,7567
6	9633	6	9003	6	8450	6	7961		
7	9566	7	8944	7	8398	7	7915		
8	9500	8	8886	8	8347	8	7870		
9	9435	9	8829	9	8297	9	7825		

Tafel 4.

Scala der Fischer'schen Oelwage und Dichtigkeit
d 15,5/15,5.

n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit
0	1,0000	30	0,9302	60	0,8695	90	0,8163	120	0,7690
1	0,9975	1	9280	1	8676	1	8146	21	7677
2	9950	2	9259	2	8658	2	8130	22	7662
3	9925	3	9237	3	8639	3	8113	23	7648
4	9900	4	9216	4	8620	4	8097	24	7633
5	9876	5	9195	5	8602	5	8080	25	7619
6	9852	6	9174	6	8583	6	8064	26	7604
7	9828	7	9153	7	8565	7	8048	27	7590
8	9803	8	9132	8	8547	8	8032	28	7575
9	9779	9	9111	9	8530	9	8016	29	7561
10	0,9756	40	0,9090	70	0,8510	100	0,8000	130	0,7547
1	9732	1	9070	1	8492	01	7984	31	7532
2	9708	2	9049	2	8474	02	7968	32	7518
3	9685	3	9029	3	8456	03	7952	33	7504
4	9661	4	9009	4	8438	04	7936	34	7490
5	9638	5	8988	5	8421	05	7920	35	7476
6	9615	6	8968	6	8403	06	7905	36	7462
7	9592	7	8948	7	8385	07	7889	37	7448
8	9569	8	8928	8	8368	08	7874	38	7434
9	9546	9	8908	9	8350	09	7858	39	7421
20	0,9523	50	0,8888	80	0,8333	110	0,7843	140	0,7407
1	9501	1	8869	1	8316	11	7827	41	7393
2	9478	2	8849	2	8298	12	7812	42	7380
3	9456	3	8830	3	8281	13	7797	43	7366
4	9433	4	8810	4	8264	14	7782	44	7352
5	9411	5	8791	5	8247	15	7767	45	7339
6	9389	6	8771	6	8230	16	7751	46	7326
7	9367	7	8752	7	8213	17	7736	47	7312
8	9345	8	8733	8	8196	18	7722	48	7299
9	9324	9	8714	9	8180	19	7707	49	7286
								150	0,7272

Tafel 5.

Scala zum Aräometer für leichte und schwere Oele und Dichtigkeit d 15/15.

n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit	n	Dichtigkeit
10	0,839	20	0,892	30	0,943	40	0,994	50	1,042	60	1,092	70	1,143
1	845	1	897	1	948	1	998	1	047	1	097	1	148
2	851	2	902	2	953	2	1,003	2	052	2	102	2	153
3	856	3	907	3	958	3	008	3	057	3	107	3	158
4	861	4	912	4	964	4	013	4	062	4	112	4	163
5	865	5	917	5	969	5	018	5	067	5	117	5	168
6	871	6	923	6	974	6	023	6	072	6	122	6	173
7	876	7	928	7	979	7	028	7	077	7	127	7	178
8	881	8	933	8	984	8	033	8	082	8	132	8	184
9	886	9	938	9	989	9	038	9	087	9	137	9	190
												80	1,196

Tafel 6.

Scala zum Procent-Salinometer, Dichtigkeit und Procentgehalt der im Flusswasser enthaltenen Salze unter Vergleichung mit reinen, wässrigen Salzlösungen enthaltend.

d 20/4°.

n	Dichtigkeit	Gew.-Proc. $CaCl_2$	Gew.-Proc. $Ca(NO_3)_2$	Gew.-Proc. $MgCl_2$	Gew.-Proc. $NaCl$	Gew.-Proc. $MgSO_4$
0	0,9982	0,9982	0,9982	0,9982	0,9982	0,9982
1	1,0036	1,0062	1,0056	1,0070	1,0054	1,0094
2	0103	0141	0132	0158	0126	0206
3	0169	0228	0207	0246	0198	0309
4	0236	0304	0283	0334	0271	0412
5	0303	0385	0359	0422	0344	0517
6	0369	0474	0434	0509	0419	0623
7	0436	0562	0510	0596	0493	0720
8	0503	0651	0585	0684	0567	0838
9	0570	0739	0661	0761	0640	0945
10	1,0637	1,0828	1,0737	1,0859	1,0717	1,1053
1	0704	0920	0824	0946	0791	1167
2	0771	1010	0911	1033	0867	1281
3	0838	1103	0998	1121	0940	1395
4	0905	1195	1085	1208	1019	1508
15	1,0972	1,1287	1,1172	1,1296	1,1097	1,1622

Tafel 7.

Scala zum hunderttheiligen Aräometer für Essig, Dichtigkeit und entsprechender Gewichts-Procent-Gehalt an Essigsäure (CH_3—COOH).

d 15 15.

n	Dichtigkeit	Gew.-Procent CH_3—COOH	n	Dichtigkeit	Gew.-Procent CH_3—COOH	n	Dichtigkeit	Gew.-Procent CH_3—COOH
0	1,0000	0	35	1,0077		70	1,0154	
1	0002		6	0079		1	0156	11
2	0004		7	0081		2	0158	
3	0006	1	8	0083	6	3	0160	
4	0008		9	0085		4	0162	
5	0011		40	1,0088		5	0165	
6	0013		1	0090		6	0167	
7	0015		2	0092		7	0169	
8	0017		3	0094		8	0171	12
9	0019		4	0096		9	0173	
10	1,0022	2	5	0099	7	80	1,0176	
1	0024		6	0101		1	0178	
2	0026		7	0103		2	0180	
3	0028		8	0105		3	0182	
4	0030		9	0107		4	0184	13
5	0033		50	1,0110		5	0187	
6	0035		1	0112	8	6	0189	
7	0037	3	2	0114		7	0191	
8	0039		3	0116		8	0193	
9	0041		4	0118		9	0195	
20	1,0044		5	0121		90	1,0198	14
1	0046		6	0123		1	0200	
2	0048		7	0125		2	0202	
3	0050		8	0127	9	3	0204	
4	0052	4	9	0129		4	0206	
5	0055		60	1,0132		5	0209	
6	0057		1	0134		6	0211	
7	0059		2	0136		7	0213	15
8	0061		3	0138		8	0215	
9	0063		4	0141	10	9	0217	
30	1,0066		5	0143		100	1,0220	
1	0068	5	6	0145				
2	0070		7	0147				
3	0072		8	0149				
4	0074		9	0151				

Die maassanalytische Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl u. s. w. durch arsenige Säure.

Von

J. Thill.

Den jetzigen Verhältnissen der Industrie entsprechend, hängt der Werth einer Untersuchungs-Methode vielfach davon ab, dass man die Resultate in möglichst kurzer Zeit zur Hand haben kann, ohne dass die Genauigkeit hierunter leiden darf. Dieser Umstand hat mich veranlasst, Versuche über eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl u. s. w. anzustellen, welche meines Wissens bis jetzt noch nicht veröffentlicht wurde. Dieselbe beruht auf der folgenden bekannten Gleichung:

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

Hierbei sind zur Ueberführung eines Aequivalents Arsenigsäure in Arsentrisulfid drei Aequivalente Schwefelwasserstoff erforderlich, es entspricht also ein Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäure 0,002556 *g* Schwefelwasserstoff oder 0,0024045 *g* Schwefel.

Zur Ausführung der genannten Bestimmung bediene ich mich des Apparates von Dr. E. Franke in Rothe Erde bei Aachen, da eine Kühlung der bei der Auflösung des Metalles sich entwickelnden Salzsäuredämpfe erforderlich ist, und genannter Apparat einen vorzüglichen Condensator besitzt.

Wer jedoch noch nicht im Besitze dieses Apparates ist, kann sich eben so gut des sehr verbreiteten Apparates von Wiggert und von Reis bedienen. Es empfiehlt sich aber alsdann, eine zweite Condensationskugel zwischen Apparat und Absorptionsgefäss einzuschalten. Als Vorlage habe ich die zu dem Apparat von Wiggert und von Reis gehörige Absorptionsschlange gewählt, und wird dieselbe mit genau 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung, sowie 50 *cc* kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung gefüllt.

Zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen u. s. w. verfährt man genau wie bei den bekannten Methoden, welche auf der Entwicklung des Schwefels als Schwefelwasserstoff und der Absorption des genannten Gases durch irgend ein Reagens beruhen. Nur ist besonders darauf zu achten, dass man die die Auflösung bewirkende Salzsäure so langsam wie nur möglich zusetzt, um zu verhüten, dass durch allzu starke Gasentwicklung Schwefelwasserstoffgas unzersetzt die Absorptionsflüssigkeit passiren kann. Nachdem man alle Salzsäure zugesetzt hat, und der Inhalt des Kochkolbens in's Sieden gekommen ist, dreht man die unter dem Kolben befindliche Lampe so weit ab, dass die Flüssigkeit eben

noch kocht, wodurch man das Ueberdestilliren von allzuviel Salzsäure verhindert. Letztere Vorsichtsmaassregel ist unbedingt erforderlich, da hierdurch ein vorzeitiges Sauerwerden der Arsenigsäurelösung verhindert wird. Nach vollständiger Auflösung lässt man Kohlensäure, die den letzten Rest von Schwefelwasserstoff verdrängen soll, so lange durchstreichen, bis sich fast aller Schwefel als As_2S_3 ausgeschieden hat [1]), welche Operation ungefähr 8 bis 10 Minuten dauert. Sodann säuert man mittelst einiger Cubikcentimeter Salzsäure an, schüttet die gesammte Flüssigkeit in einen 500 *cc* haltenden Messkolben, spült etwa dreimal mit Wasser nach und füllt schliesslich bis zur Marke auf. Nachdem man tüchtig gemischt hat, wird in ein trocknes Becherglas filtrirt. Von diesem Filtrat werden mittelst Pipette 100 *cc* in ein Becherglas abgemessen. Nach Hinzufügen von etwas Stärkekleister, sowie kohlensaurem Ammon bis zur alkalischen Reaction titrirt man mittelst $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung bis zur charakteristischen Jodamylumfärbung. Indem man die verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung von derjenigen Anzahl Cubikcentimeter subtrahirt, welche man bei Titrirung von 5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung [2]) benöthigte, erhält man die dem Schwefelgehalt entsprechende Anzahl Cubikcentimeter; dieses Resultat mit 0,0024045 multiplicirt ergibt direct den Gehalt an Schwefel.

Nachstehend führe ich Resultate an, wie sie nach der bekannten Wasserstoffsuperoxyd-Methode, sowie auch nach der Arsenigsäure-Methode erhalten wurden:

	Wasserstoff-superoxyd-Methode: Schwefel %	Arsenig-säure-Methode: Schwefel %
Thomasroheisen . . .	0,108	0,105
„ . . .	0,081	0,083
„ . . .	0,095	0,090
„ . . .	0,148	0,148
Puddelroheisen . . .	0,482	0,476
„ . . .	0,312	0,310
„ . . .	0,568	0,559

[1]) Die Ausscheidung von Arsentrisulfid wird durch die mit der Kohlensäure übergehende Salzsäure bewirkt, erfolgt aber nur, wenn zur Auflösung des Metalles Salzsäure von mindestens 1,12 spec. Gewicht angewandt wird. Bei Benutzung schwächerer Säure bleibt die Lösung klar, und das Arsentrisulfid scheidet sich erst beim Ansäuern ab.

[2]) 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung in einem 500 *cc* fassenden Messkolben bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und hiervon 100 *cc* entnommen.

Bei Durchsicht obiger Resultate muss man gestehen, dass die Uebereinstimmung derselben nichts zu wünschen übrig lässt. Was jedoch zu Gunsten der Arsenigsäure-Methode spricht, ist die Ersparniss an Zeit und Reagentien. Nach meiner Berechnung beträgt dieselbe wenigstens 60 Procent. Ich empfehle daher den Herren Fachgenossen, einen Versuch mit dieser Methode zu machen, da ich fest davon überzeugt bin, dass diese Versuche, wohlverstanden bei genauer Befolgung oben genannter Vorsichtsmaassregeln, eben so genaue Resultate ergeben werden, wie ich dieselben erhalten habe.

Rümelingen, (Luxemburg) im April 1899.

Ueber eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen.

Von

C. C. L. G. Budde und C. V. Schou.

Vor einiger Zeit beschlossen wir, zu versuchen, ob die bekannte Kjeldahl'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen sich erweitern liesse, so dass man auf bequeme und schnelle Weise eine gleichzeitige Bestimmung von mehreren Elementen der organischen Verbindungen erhalten könne.

Namentlich erschien es uns wahrscheinlich, dass die Methode mit der Ullgren'schen Kohlenstoffbestimmung sich combiniren lassen würde, wonach die organische Substanz durch Schwefelsäure und Chromsäure zersetzt, das entwickelte Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd über erhitztes Quecksilberoxyd geleitet, und die gebildete Kohlensäure in einem vorher gewogenen Kaliapparat aufgefangen wird.

Um eine solche Combination zu erzielen, schien es uns von vornherein angebracht, den elektrischen Strom zur Zersetzung der organischen Stoffe zu benutzen.

Darüber, wie weit sich unsere ursprüngliche Absicht hierdurch wird erreichen lassen, können wir uns noch nicht aussprechen, aber zur Bestimmung des Stickstoffes allein scheint uns die Anwendung der Elektrolyse so wesentliche Vortheile darzubieten, dass eine vorläufige Mittheilung darüber auf Interesse wohl rechnen darf.

Zu unseren Versuchen haben wir einen Apparat[1]) benutzt, wie ihn Figur 29 auf der nächsten Seite zeigt.

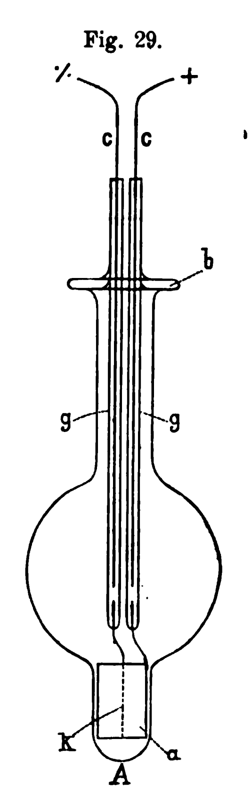
---

[1]) Der Apparat ist durch die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, zu beziehen.

Eine Kugelröhre, deren Kugel so klein sein muss als möglich (in der Regel etwa 50 *cc* fassend, — bei Stoffen, die bei der Zersetzung stark schäumen, wird dieselbe jedoch etwa 100 *cc* gross genommen) und deren röhrenförmiger Theil etwa 2 *cm* Durchmesser hat, wird an dem einen Ende [A] so geschlossen, dass dieser verschlossene Zweig etwa 10 *cc* enthalten kann. — Die abgewogene Substanz wird in diesen Raum gebracht und mit einer Mischung von 4 *cc* rauchender und 8 *cc* concentrirter Schwefelsäure übergossen. Die Substanz wird gut mit der Säure gemischt, und die Elektroden werden in das Gemisch eingeführt.

Als Anode wird ein in Cylinderform gebogenes Platinblech [a] (etwa 0,1 *mm* dick, 50 *mm* breit, 30 *mm* lang) benutzt, das auf der Mitte seiner längsten Seite einen aufgeschweissten Platindraht von etwa 5 *cm* Länge trägt. — Die Kathode [k] besteht aus einem etwa 18 *mm* langen, 1 *mm* dicken Platindraht, der auf einen dünneren aufgeschweisst und darauf flach gehämmert ist. — Jeder der dünnen Platindrähte ist in das Ende je eines Glasrohres [g] eingeschmolzen, in welche Kupferdrähte [c] gesteckt werden. Der Contact wird durch Quecksilber hergestellt. — Die beiden Glasröhren werden am vortheilhaftesten mit einander durch eine auf beide aufgeschmolzene Glasstange [b] verbunden, die rund gebogen wird, so dass die Kathode sich in der Axe der Anode befindet. Wenn die Elektroden eingeführt sind, ruhen sie mit diesem Bügel auf dem Rand des Kolbens. Um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, wird der Apparat beim Gebrauche etwas geneigt.

Fig. 29.



Der Strom wird nun geschlossen, indem man jeden der Kupferdrähte mit dem zugehörigen Pol der Stromquelle, die einen Spannungsunterschied von 8 Volt hat, verbindet. — Im Anfang passirt nur ein schwacher Strom, binnen kurzer Zeit steigt die Stromstärke jedoch auf etwa 10 Ampères, wodurch die Flüssigkeit sich stark erwärmt.[1])

[1]) Falls die Stromstärke zu langsam steigen sollte, kann man durch anfängliches, schwaches Erwärmen der Säure die Reaction beschleunigen.

Im Laufe von etwa $^3/_4$ Stunden wird die Flüssigkeit in der Regel farblos sein, wobei sich jedoch in derselben oft eine geringe Menge schwarzen Bodensatzes vorfindet, ebenso wie sich die Kathode mit einem schwarzen Pulver überzieht.

Am Schlusse der Operation wird in den meisten Fällen ungefähr die Hälfte der Säure zersetzt oder verdampft sein.

Es entwickelt sich eine Menge schwefliger Säure während des Processes, und es schlägt sich oft etwas Schwefel im Kolbenhalse nieder. — Nach der Abkühlung wird mit Natronlauge übersättigt, und das gebildete Ammoniak auf gewöhnliche Weise abdestillirt, in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure aufgefangen, und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, mit Lackmoid als Indicator, zurücktitrirt.

Wir haben bei unseren Versuchen eine solche Substanzmenge verwandt, dass 10—15 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure verbraucht wurden.

Nachstehend einige Versuchsresultate:

	Elektrolytische Methode. Stickstoff %	Gewöhnliche Kjeldahl-Methode. Stickstoff %	Berechnet. Stickstoff %
Strychnin	8,33	7,87	8,38
Morphin	4,70	4,35	4,62
Codeïn	4,51	4,45	4,68
Coffeïn	28,72	26,80	28,86
Acetanilid	10,34	—	10,37
Diphenylamin	8,48	8,49	8,28
Asparagin	18,65	—	18,66
Chinolintartrat	4,63	4,45	4,25
Ei-Albumin	12,55	12,47	—
Cacao 1.	3,33	3,27	—
Cacao 2.	3,69	3,53	—
Cyanursäureäther	17,30	19,53	19,72
Harnsäure	32,78	33,30	33,33

Die gewöhnliche Kjeldahl-Methode, die wir hier zum Vergleiche benutzten, haben wir in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wird über einem Argandbrenner mit 4 *cc* rauchender und 8 *cc* gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos ist, was je nach der Natur und Menge der Substanz sehr verschieden lange Zeit in Anspruch nimmt. — Darauf wird mit übermangansaurem Kali oxydirt, bis die Flüssigkeit

eine grüne Farbe annimmt, und nach Abkühlung wird das gebildete Ammoniak auf die oben beschriebene Weise abdestillirt und bestimmt.

Wir haben den Zusatz eines jeden fremden Stoffes zur Schwefelsäure bei der Ausführung der »gewöhnlichen Kjeldahl-Methode« aus dem Grunde unterlassen, weil einer der Vortheile bei unserer Methode nach unserer Meinung gerade darin besteht, dass ein solcher Zusatz überflüssig ist. — Hierdurch wird eine gleichzeitige Bestimmung oder der Nachweis für das Vorhandensein von anorganischen Stoffen ermöglicht. — Man kann zum Beispiel unmittelbar nach der Zersetzung die Flüssigkeit verdünnen und mit Schwefelwasserstoff fällen, darauf das Ammoniak nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffes abdestilliren und aus dem Destillationsrückstand dann nach Uebersättigung mit Säure durch Ammoniak und Schwefelammonium fällen. — Die elektrolytische Zersetzung wird so vielleicht oft beim Nachweise von anorganischen Giftstoffen an die Stelle der gewöhnlich angewandten, aber recht unangenehmen Zersetzung mittelst geschmolzenen Salpeters und Soda treten.

Wie man aus unserer Tabelle ersieht, haben wir in der Regel etwas höhere Resultate nach unserer Methode als nach der angewandten »gewöhnlichen Kjeldahl-Methode« gefunden, namentlich bei der Analyse von Alkaloiden. — Gegenüber cyklischen Verbindungen, die mehr als ein Stickstoffatom im Ringe enthalten, scheint unsere Methode ebenso wenig anwendbar zu sein, wie die »gewöhnliche Kjeldahl-Methode«.

Endlich haben wir einige wenige Verbindungen, — namentlich Harnsäure und Cyanursäure — getroffen, bei welchen die »gewöhnliche Kjeldahl-Methode« sehr wohl anwendbar ist, während die elektrolytische Zersetzung merkwürdigerweise zu niedrige Resultate ergibt.

Wie oben erwähnt, vermeidet man bei unserer Methode die Einführung fremder Stoffe, ausserdem ist die Methode billig und schnell auszuführen. — Der erforderliche elektrische Strom kann hier in Kopenhagen für 1 Pfennig pro Analyse beschafft werden, und die Ausführung einer Analyse, inclusive Abwiegen, Abdestilliren des Ammoniaks, Titriren und so weiter, erfordert in der Regel ein und ein halb Stunden.

Wir haben eine Mischung aus rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure benutzt, weil wir die Erfahrung gemacht haben, dass eine Verdünnung der Säure zu niedrige Resultate ergibt, was aus umstehender Tabelle zu ersehen ist.

Angewandt ist pulverisirte, mit Aether extrahirte und getrocknete Cocosnuss.

Zersetzt mit:	20 *cc* concentrirter H_2SO_4	20 *cc* concentrirter H_2SO_4 + 20 *cc* H_2O	20 *cc* concentrirter H_2SO_4 . + 10 *cc* H_2O
Gefunden:	3,60 % N.	2,84 % N.	3,49 % N.

Kopenhagen, im Mai 1899.

Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.

Von

Fr. Bolm.

Bei Gelegenheit von Kaliumbestimmungen in Ackererden wurde eine Modification der üblichen Methode angewendet, die sich als zweckmässig erwies. Eine ähnliche Abänderung ist bereits von R. Fresenius beschrieben und wiederholt veröffentlicht worden[1]). Die schon seit vielen Jahren im Laboratorium Fresenius angewandte Arbeitsweise ist folgende: Das abfiltrirte und getrocknete Kaliumplatinchlorid wird mechanisch vom Filter getrennt, der noch auf dem Filter verbliebene Rest in heissem Wasser gelöst, und diese Lösung in einem geeigneten Schälchen eingedampft. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, und die Gesammtmenge des Kaliumplatinchlorids bei 130° C. getrocknet und gewogen.

Bevor ich nun zur Beschreibung meiner Behandlungsart übergehe, sei bemerkt, dass die zur Bestimmung vorbereitete salzsaure Lösung so verdünnt wurde, dass sie erst beim Eindampfen mit Platinchlorid einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid gab, der dann nach der Stassfurter Vorschrift behandelt, auf ein vorher mit heissem Wasser und Alkohol gewaschenes, noch feuchtes Filter gebracht und mit 96 procentigem Alkohol ausgewaschen wurde. Anstatt aber mit einem gewogenem

---

1) Siehe dessen Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 210, sowie diese Zeitschrift **15**, 224 und **16**, 63.

Filter zu arbeiten, umging ich die unangenehme, zum mindesten zeitraubende Arbeit dieser Bestimmungsart dadurch, dass ich, nachdem der Alkohol im Trockenschranke verjagt war, das Kaliumplatinchlorid mittelst siedenden Wassers auf dem Filter löste und durch dasselbe in eine gewogene (halbkugelförmige) Glasschale filtrirte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich das Salz in feinen concentrischen Schichten an der Wandung des Gefässes aus und hatte, nach höchstens halbstündigem Trocknen bei 130°, Gewichtsconstanz. Es wurde eine Glas- oder Porzellanschale statt einer solchen aus Platin genommen, und zwar deshalb, weil beim Eindampfen in der letzteren bei zwei Analysen ohne nachweisbare Ursache Reduction des goldgelben Salzes eintrat. — Aus den angeführten Analysen ist zu ersehen, dass das Kalium stets dreifach bestimmt wurde:

1. im getrockneten und gewogenen Filter,
2. wie oben angegeben, in der Schale,
3. als Platin.

Die Reduction zu Platin wurde nach dem Verfahren von Sonstadt[1]) mit Quecksilber ausgeführt, indem man, nach Beendigung der Bestimmung 2, das Kaliumplatinchlorid in der Glasschale in wenig heissem Wasser löste, mit Quecksilber versetzte und, unter Umrühren mit einem Glasstabe, so lange auf dem Wasserbade erwärmte, bis die über dem Platinmohr stehende Flüssigkeit wasserhell war. Das Gewicht des so erhaltenen Platins, auf Kaliumplatinchlorid umgerechnet [Pt = 194,8; K = 39,15; Cl = 35,45; Factor = 2,494] entsprach befriedigend den direct gefundenen Mengen.

Es sei erwähnt, dass beim Lösen des Kaliumplatinchlorids auf dem Filter meist ein dunkler Rückstand blieb, der sich in Salzsäure gelblich löste und aus Platinchlorür bestand, indessen war seine Menge so gering, dass sie ohne Einfluss auf das Resultat sein musste.

Auf Grund dieser Versuche ist anzunehmen, dass die drei Bestimmungsarten gleich genaue Ergebnisse liefern; zur Bestimmung No. 1 ist zu bemerken, dass in mehreren Fällen ein halbstündiges Trocknen bei 130° noch keine Gewichtsconstanz ergab.

---

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 501.

Vergleichende Bestimmungen von Kaliumplatinchlorid:

1. im getrockneten und gewogenen Filter gewogen	2. in der Schale gewogen	3. als Platin gewogen
0,0940 *g* K_2PtCl_6	0,0936 *g* K_2PtCl_6	0,0375 *g* Pt = 0,0935 *g* K_2PtCl_6
0,2851 « «	0,2855 « «	0,1147 « « = 0,2861 « «
0,1279 « «	0,1276 « «	0,0510 « « = 0,1272 « «
0,1902 « «	0,1910 « «	0,0768 « « = 0,1915 « «
0,2163 « «	0,2167 « «	0,0866 « « = 0,2160 « «

Ueber die Analyse des Siliciums.

Von

H. Bornträger.

Dieser Tage hatte ich Gelegenheit ein elektrolytisch auf dem Schmelzwege dargestelltes Silicium zu untersuchen. Da nun die Silicium-Analyse wohl den meisten Chemikern noch neu sein dürfte, theile ich im Folgenden den Gang derselben mit.

Man löst in einer geräumigen Silberschale circa 10 *g* Kalihydrat in etwa 100 *g* Wasser auf, erwärmt gelinde und trägt alsdann nach und nach 0,5 *g* fein gefeiltes Silicium ein. Dasselbe löst sich ganz glatt auf unter ruhiger Wasserstoffentwickelung bis auf die Verunreinigungen von Thonerde, Eisenoxyd und Ferrosilicium. Man filtrirt nach Verdünnung mit heissem Wasser durch ein gutes Filter und wäscht mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Den Rückstand auf dem Filter löst man in heisser Salzsäure, verdampft zur Trockne, nach Abspülen des Filters, scheidet wie gewöhnlich die Spuren von Kieselsäure ab, filtrirt dieselben ab und fällt alsdann im Filtrate die Spuren von Eisenoxyd und Thonerde mittelst Ammoniaks. Bei grösserer Fällung trennt man selbstredend Eisenoxyd und Thonerde von einander, bei Spuren hingegen glüht und wägt man beide zusammen, berechnet sie auf Metall, indem man mit 0,6 multiplicirt und zieht dieses von 100,00 ab. Die Differenz ergibt das Siliciummetall.

Eine so ausgeführte Analyse eines Silicium-Blockes ergab:

Silicium	98,53	Procent
Eisen	1,04	«
Aluminium . . .	0,43	«
	100,00	Procent

wobei das Eisen durch Reduction mit Zink und Salzsäure und Titration mit Chamäleon-Lösung bestimmt wurde. Jedenfalls ist das Silicium in Folge seiner Unangreifbarkeit durch Säuren berufen, eine grosse Rolle in der analytischen und technischen Chemie zu spielen, indem mit demselben überzogene Gegenstände vollständig säurefest sind.

Hannover, im Mai 1899.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in eisenreichen Substanzen.

(Nachtrag.)

Von

C. Meineke.

Auf Seite 209 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift habe ich die Verfahren, welche die Bestimmung der Schwefelsäure, beziehungsweise des Schwefels, in eisenreichen Substanzen zum Ziele haben, besprochen und namentlich die Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenproducten bearbeitet. Ich bin dabei zu dem Schlusse gelangt, dass die Reduction der vorhandenen Ferriverbindungen in den Ferrozustand ein sicheres Mittel ist, um eisenfreie Niederschläge von Baryumsulfat zu erhalten, und habe das metallische Zink als das einfachste Reductionsmittel bezeichnet.

Ungefähr gleichzeitig mit dieser Veröffentlichung erschien eine Abhandlung von O. Heidenreich[1]) über denselben Gegenstand, in welcher ebenfalls, mit Beleganalysen von Schwefelkiesen, die Reduction der Ferrisalze durch Zink vor der Baryumsulfatfällung empfohlen ist.

Inzwischen hatte ich auch Gelegenheit, bei den Analysen zweier Schwefelkiese das Verfahren mit dem Lunge'schen Verfahren zu vergleichen.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **20**, 233 (1899).

Die Resultate waren:

1. Lunge's Verfahren: 51,22 % S.; Verfahren durch Zinkreduction: 51,22 % S.
2. Lunge's Verfahren: 50,20 % S.; Verfahren durch Zinkreduction: 50,22 % S.

Es ist somit die Anwendbarkeit des Zinkreductionsverfahrens auch auf schwefelreiche Substanzen von zwei unabhängig von einander arbeitenden Analytikern dargethan.

In meiner oben citirten Veröffentlichung habe ich, weil ich die Originalabhandlung nicht zur Hand hatte, übersehen, darauf hinzuweisen, dass bereits P. Jannasch und Th. W. Richards[1]) die Reduction durch Zink versucht haben, aber mit so ungünstigem Erfolge, dass sie von einer Fortsetzung der Versuche Abstand nahmen. Auch A. Thiel hat, nach freundlicher privater Mittheilung des Herrn Professor Dr. Küster, Versuche in der gleichen Richtung ausgeführt, aber ebenfalls mit schlechtem Erfolge. Es hält schwer, für das Widersprechen der verschiedenen Resultate eine Erklärung zu finden. Erwähnen möchte ich aber doch, dass, nach einer erst kürzlich von mir gefundenen Notiz[2]), P. Jannasch die Reduction durch Zink (oder durch Magnesium), wenigstens wenn es sich um die Bestimmung kleiner Schwefelsäuremengen handelt, zur Zeit nicht mehr ungünstig beurtheilt, und dass auch Ostwald[3]) die Fällung der Schwefelsäure nach Reduction der Ferrisalze empfiehlt.

Wiesbaden, Institut für Chemie und Hygiene von Professor Dr. Meineke und Genossen, im Mai 1899.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **39**, 321 (1889). Ich bemerke hierbei, dass auf S. 209 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift irrthümlich der Jahrgang 1893, statt 1889 angegeben ist.

[2]) Jannasch: Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse (1897), S. 132, Anm. 3).

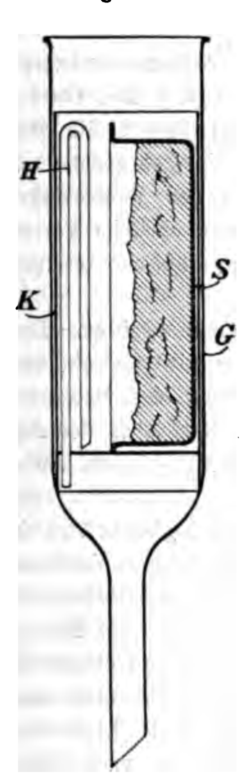
[3]) Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie, 2. Aufl. (1897), S. 183.

Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch.

Von

S. Sonn.

Fig. 30.



Der Apparat besteht aus einem Glasrohr G, einer vernickelten Kapsel K mit Heber H und einem verschliessbaren Aluminiumschiffchen S. Dieses wird mit circa 2 *g* entfetteter Watte beschickt und verschlossen gewogen. Darauf lässt man 20 *cc* Milch auf die Watte tropfen und wägt wieder. Das geöffnete Schiffchen kommt alsdann in den Dampftrockenschrank, woselbst es bis zum constanten Gewicht bleibt. Aus dem Rückstand berechnet man die Trockensubstanz. Hierauf bringt man die Kapsel mit eingelegtem Schiffchen in das Glasrohr, welches mit Fettkolben und Kühler verbunden wird. Das nach der Extraction abermals getrocknete Schiffchen wird gewogen, und der Fettgehalt aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Zur Controle dient die Gewichtszunahme des Fettkolbens. Der Apparat, welcher sich durch Haltbarkeit und bequeme Handhabung vortheilhaft auszeichnet, kann auch zu anderen Extractionen Verwendung finden, wenn an Stelle des Aluminiumschiffchens eine Schleicher'sche Hülse eingesetzt wird. Der Apparat wird von der Firma Kähler und Martini in Berlin hergestellt.

Die Resultate waren:

1. Lunge's Verfahren: 51,22 % S.; Verfahren durch Zinkreduction: 51,22 % S.
2. Lunge's Verfahren: 50,20 % S.; Verfahren durch Zinkreduction: 50,22 % S.

Es ist somit die Anwendbarkeit des Zinkreductionsverfahrens auch auf schwefelreiche Substanzen von zwei unabhängig von einander arbeitenden Analytikern dargethan.

In meiner oben citirten Veröffentlichung habe ich, weil ich die Originalabhandlung nicht zur Hand hatte, übersehen, darauf hinzuweisen, dass bereits P. Jannasch und Th. W. Richards[1]) die Reduction durch Zink versucht haben, aber mit so ungünstigem Erfolge, dass sie von einer Fortsetzung der Versuche Abstand nahmen. Auch A. Thiel hat, nach freundlicher privater Mittheilung des Herrn Professor Dr. Küster, Versuche in der gleichen Richtung ausgeführt, aber ebenfalls mit schlechtem Erfolge. Es hält schwer, für das Widersprechen der verschiedenen Resultate eine Erklärung zu finden. Erwähnen möchte ich aber doch, dass, nach einer erst kürzlich von mir gefundenen Notiz[2]), P. Jannasch die Reduction durch Zink (oder durch Magnesium), wenigstens wenn es sich um die Bestimmung kleiner Schwefelsäuremengen handelt, zur Zeit nicht mehr ungünstig beurtheilt, und dass auch Ostwald[3]) die Fällung der Schwefelsäure nach Reduction der Ferrisalze empfiehlt.

Wiesbaden, Institut für Chemie und Hygiene von Professor Dr. Meineke und Genossen, im Mai 1899.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **39**, 321 (1889). Ich bemerke hierbei, dass auf S. 209 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift irrthümlich der Jahrgang 1893, statt 1889 angegeben ist.

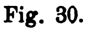
[2]) Jannasch: Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse (1897), S. 132, Anm. 3).

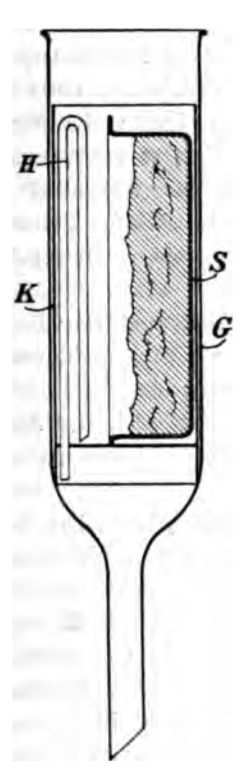
[3]) Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie, 2. Aufl. (1897), S. 183.

Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch.

Von

S. Sonn.


Fig. 30.



Der Apparat besteht aus einem Glasrohr G, einer vernickelten Kapsel K mit Heber H und einem verschliessbaren Aluminiumschiffchen S. Dieses wird mit circa 2 *g* entfetteter Watte beschickt und verschlossen gewogen. Darauf lässt man 20 *cc* Milch auf die Watte tropfen und wägt wieder. Das geöffnete Schiffchen kommt alsdann in den Dampftrockenschrank, woselbst es bis zum constanten Gewicht bleibt. Aus dem Rückstand berechnet man die Trockensubstanz. Hierauf bringt man die Kapsel mit eingelegtem Schiffchen in das Glasrohr, welches mit Fettkolben und Kühler verbunden wird. Das nach der Extraction abermals getrocknete Schiffchen wird gewogen, und der Fettgehalt aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Zur Controle dient die Gewichtszunahme des Fettkolbens. Der Apparat, welcher sich durch Haltbarkeit und bequeme Handhabung vortheilhaft auszeichnet, kann auch zu anderen Extractionen Verwendung finden, wenn an Stelle des Aluminiumschiffchens eine Schleicher'sche Hülse eingesetzt wird. Der Apparat wird von der Firma Kähler und Martini in Berlin hergestellt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber Spectralapparate. Einen Gitter-Spectralapparat der Firma C. A. Steinheil beschreibt H. Olsen.[1] Die Vorrichtung ist eine Verbesserung der älteren Construction, indem die Messung der Ablenkung durch das Reflexionsgitter eine eben so genaue wie bei feineren Winkelmessungen ist. Die Ableitung der Wellenlänge aus der gemessenen Ablenkung lässt sich durch eine einfache Formel bewirken, während die frühere Vorrichtung eine graphische Interpolation erforderte.

Als Gitter dient ein Rowland'sches Diffractionsgitter. Das Beobachtungsfernrohr steht fest und nur das Gitter wird gedreht und der Drehungswinkel bestimmt. Durch Auswechselung des Beobachtungsfernrohres mit einer photographischen Camera lässt sich der Apparat neben der optischen Beobachtung auch zur photographischen Aufnahme der Gitterspectren verwenden.

Ein Spectroskop ohne Prismen mit gitterähnlicher Einrichtung, dessen Diffractionswirkung auf wechselndem Verzögerungsvermögen beruht, bespricht A. A. Michelson.[2] Das Reflexionsgitter besteht aus einer Anzahl paralleler schmaler Spiegel, die in schiefer Lage neben einander gelegt sind, und zwar so, dass ihre oberen Kanten alle in gleicher Höhe liegen, oder aus einer Anzahl über einander liegender gleich dicker Glasplatten, durch welche man das Licht hindurch gehen lässt. Die Einrichtung hat den Vortheil, dass man lichtstarke Spectra von sehr hoher Ordnung erhält und durch relativ grobe Gitter doch ein bedeutendes Auflösungsvermögen erzielt.

Auf eine Publication von C. Leiss[3]) über Quarzspectrographen und neuere spectrographische Hülfsapparate kann ich hier nur hinweisen.

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 280.

2) American Journal of Science **5**, 215; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 349.

3) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 325.

Eine neue Methode der interferenziellen Spectroskopie beschreiben A. Perot und Ch. Fabry[1]). Die Methode beruht gleich der von Michelson auf der Beobachtung sehr hoher Bänderspectren. Die Lichtstrahlen gehen zwischen zwei auf der Rückseite versilberten planparallelen Glasplatten hindurch, durch deren Rückstrahlung ein erhöhter Effect erzielt wird. Jedes Band hat die Form einer sehr feinen Linie, die sich durch ihre Helle besonders auszeichnet und von dem dunklen Theil stark hervorhebt. Bei nicht monochromatischem Lichte erhält man das ganze Spectrum der Lichtquelle, und besteht das Licht aus zwei Strahlungen, so wird jedes Band verdoppelt. Die Verfasser konnten mit Hülfe des Apparates den doppelten grünen Streifen des Thalliums sehr schön beobachten.

Einen Spectralapparat nach E. A. Wülfing zur Beleuchtung mit Licht verschiedener Wellenlänge, beschreibt C. Leiss[2]). Die Vorrichtung, deren Zweck es ist für einen anderen optischen Apparat Licht von bestimmter Brechbarkeit zu liefern, hat den Vorzug, dass den beiden Fernrohren eine dauernd feste Stellung gegeben ist und daher eine Veränderung in der Aufstellung des Untersuchungsapparates oder der Lichtquelle während der Beobachtungen unnöthig ist.

Der Apparat kann sowohl für künstliches als auch für Sonnenlicht benutzt werden, für directe Beobachtungen in Verbindung mit Spectrometer und Goniometer, in Verbindung mit Polarisationsapparaten zur Bestimmung der Rotationsdispersion, ferner gestattet er die Benutzung in Verbindung mit dem Achsenwinkelmessapparat, sowie mit dem Mikroskop.

Durch Verbindung mit einem Ramsden'schen Ocular kann der Apparat auch als Spectroskop benutzt werden.

Ueber Beleuchtungsapparate für Polarisationsinstrumente und Saccharimeter berichtet F. F. Martens[3]) aus der optischen Werkstätte der Firma Fr. Schmidt & Haensch. Die Vorrichtungen beruhen auf dem von Lippich angegebenen Princip, bei Halbschattenapparaten vor dem Polarisator eine Linse anzubringen, welche ein Bild der Lichtquelle in der Nähe des Analysatordiaphragmas entwirft. Auf diese Art ist letzteres stets gleichmässig hell beleuchtet.

---

1) Comptes rendus **126**, 34.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 209.
3) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 209.

Der Verfasser beschreibt, wie im einzelnen dies Princip zur Anwendung gebracht wird je nachdem es sich um ausgedehnte oder schmale Lichtquellen (Spectrallinien oder Glühlampenfäden) handelt.

Zur Wärmemessung. Die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes als thermometrischen Fixpunkt zu verwenden, schlägt Th. W. Richards[1]) vor. Der Verfasser hat mit Hülfe eines Thermometers aus Tonnelot'schem Hartglas diesen Punkt, das heisst den Punkt, bei welchem das wasserhaltige Salz in das wasserfreie übergeht, zu 32,48° bestimmt. Auf das Wasserstoffthermometer reducirt ergibt sich die Temperatur zu 32,38°.

W. Meyerhofer und A. P. Saunders[2]) haben einen etwas niedrigeren Werth (32,35°) gefunden und die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes in Gegenwart von Kochsalz festgestellt. Dieselbe beträgt 17,9° und wird von den Verfassern als Normalzimmertemperatur (18°) vorgeschlagen.

Veranlasst durch die letztgenannte Arbeit und als Ergänzung seiner ersten Publication, hat nun Richards in Gemeinschaft mit J. B. Churchill[3]) weitere Versuche ausgeführt und deren Ergebnisse veröffentlicht.

Th. W. Richards weist in dieser neuen Arbeit auf sein Prioritätsrecht hin, theilt die Uebergangstemperaturen von acht anderen Salzen mit und verwirft die Verwendung eines Gemenges von Glaubersalz und Kochsalz zur Erzielung eines neuen Fixpunktes, weil in dem Moment wo das Glaubersalz wasserfrei wird, wieder Kochsalz gelöst werden muss und eine Verzögerung der Endtemperatur dadurch eintreten könnte.

Die Bezeichnung »Normalzimmertemperatur« für die Temperatur von 18° ist nach Richards nicht für jedes Laboratorium passend. Er gibt für sein Laboratorium als mittlere Temperatur die Uebergangstemperatur des Natriumchromats = 19,6° an.

Ueber die Reduction der Quecksilberthermometer aus dem Jenaer Borosilicatglas 59III auf das Luftthermometer in den Temperaturen zwischen 100 und 200° berichtet

---

1) American Journal of Science 6, 201; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde 19, 57.

2) Zeitschrift f. phys. Chemie 27, 367; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde 19, 57.

3) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 34, 277; von dem Verfasser eingesandt.

H. Lemke[1]). Die Resultate stimmen gut mit denjenigen, welche Grützmacher[2]) erhielt, überein.

Seine Arbeiten über die fortdauernde Veränderung des Glases und die Aenderung des Nullpunktes an Quecksilberthermometern hat L. Marchis[3]) fortgesetzt. Er hat, worauf ich kurz hinweisen möchte, gefunden, dass nicht allein ein fortgesetztes Erhitzen, sondern auch ein häufiger unterbrochenes Erwärmen der Thermometer eine Nullpunktsänderung bedingt. Der Verfasser steht hier im Einklang mit den Beobachtungen von H. Tomlinson[4]) dagegen in directem Widerspruch mit denjenigen von Sydney Young.[5])

Marchis theilt ferner eine noch nicht publicirte Theorie von Duhem mit, wonach der Zustand eines Glasstückes bestimmt ist durch die absolute Temperatur, durch sein specifisches Volumen und seine Härte. Unter Zuhülfenahme dieser Theorie hat nun der Verfasser weitere Versuche angestellt, deren Wiedergabe jedoch hier zu weit führen würde, weshalb ich mich mit dem Hinweis auf diese überaus interessanten Arbeiten begnügen muss.

Eine neue Thermosäule für Untersuchung von Wärmestrahlung beschreibt H. Rubens[6]). Der Verfasser verwendet statt Antimon-Wismuth-Elementen solche aus Constantan und Eisen und erzielt dabei eine erhebliche Verringerung der Wärmecapacität und einen schnelleren Gang bei der Bestrahlung, sowie überhaupt ein schnelleres Arbeiten, als dies die älteren Instrumente erlaubten. Die elektromotorische Kraft ist bedeutend geringer aber immerhin noch gross genug, sie beträgt 53 Mikrovolt pro Celsiusgrad.

Die Verwendung des Eisens und der Constantan genannten Legirung hat weiter den Vorzug, dass diese sich viel besser bearbeiten lassen als Antimon und Wismuth, so dass man ganz feine Drähte aus denselben herstellen und somit viel dünnere Löthstellen erzielen kann.

---

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **19**, 33.

2) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 583.

3) Comptes rendus **125**, 294, 434 und 493; vergl. auch diese Zeitschrift **37**, 37.

4) Nature **41**, 198.

5) Nature **41**, 152, 271 u. 488.

6) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 65.

Ein pneumatisches Pyrometer haben Uehling, Steinhart & Co.[1]) darauf gegründet, dass der Druck in zwei hinter einander liegenden Rohrtheilen, durch welche die auf ihre Temperatur zu untersuchende Luft mittelst einer Saugpumpe durchgetrieben wird, so lange der gleiche ist, als die Temperatur in beiden Abtheilungen gleich ist, und sich unter sonst gleichen Umständen um so mehr unterscheidet, je mehr die Temperatur beider Rohrtheile verschieden ist.

Ein horizontales Rohr ist in den Heizraum eingesetzt und communicirt mit letzterem durch ein kleines Loch in dem das Rohr nach hinten im Uebrigen abschliessenden Deckel. Eine Scheidewand, welche ein Loch von genau der gleichen Weite wie das im Deckel zeigt, theilt das Rohr in eine grosse hintere und eine kleine vordere Kammer. Am vorderen Ende der letzteren saugt eine Körting'sche Luftpumpe. Von jeder Kammer des Rohres führt ein verticales, in Quecksilber tauchendes Rohr abwärts. Die Höhe der darin durch die Saugwirkung emporgehobenen Quecksilbersäule lässt die in beiden Abtheilungen der Röhre bestehende Druckverminderung erkennen. So lange die Vorkammer dieselbe Temperatur hat wie der Haupttheil des Rohres, steht das Quecksilber in beiden Manometerröhren gleich. Kühlt man dagegen die vordere, das heisst nach der Saugpumpe zu gelegene, kleine Kammer ab, so wird die Druckverminderung in dieser grösser. Die Differenz der Manometerstände erlaubt einen Schluss auf die Temperaturdifferenz. Sorgt man nun dafür, dass die niedrigere Temperatur der Vorkammer constant ist, etwa 100^{0}, so lässt sich die Temperatur der fraglichen Gase leicht berechnen, beziehungsweise ablesen.

Ein sogenanntes pneumatisches Composimeter für Gasgemenge, das Uehling & Steinbach[2]) construirt haben, beruht auf ähnlichem Princip wie das oben beschriebene Pyrometer und hat den Zweck die Zusammensetzung von Gasgemischen, beziehungsweise den Gehalt solcher an einem bestimmten Bestandtheil, automatisch festzustellen. Die Aenderung des Druckes in dem Apparat wird hier hervorgerufen durch Absorption des einen oder des anderen Componenten des Gasgemenges durch ein passendes Absorptionsmittel in der vorderen

---

1) Revue universelle des mines et de la metallurgie **43**, No. 1; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **57**, 498.

2) Revue universelle des mines et de la métallurgie **43**, Juli 1898; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **57**, 499.

Kammer. Der Apparat ist mit einem Registrirapparat versehen, der direct die Procente des absorbirten Bestandtheils angibt.

Zur Erkennung des Vorhandenseins schlagender Wetter oder anderer gefährlicher Gase in Bergwerken und anderen Räumen haben E. L. Mayer und G. Busch[1]) eine Vorrichtung angegeben. Dieselbe besteht aus einem Kasten mit Gummibirne zum Ausgleich des inneren und äusseren Druckes. In die Kastenwand ist eine Anzahl von Cylindern aus porösem Stoff eingesetzt, die mit Schwefelsäure getränkt sind. Das innere Ende des ersten Cylinders ist mit dem äusseren Ende des zweiten, das innere Ende des zweiten Cylinders wieder mit dem äusseren Ende des dritten Cylinders leitend verbunden. Die freien Enden des ersten und letzten Cylinders führen zu den Klemmen des Kastens.

Hat die äussere Luft eine andere Zusammensetzung als die im Innern des Kastens befindliche Luft, so wirkt die Vorrichtung als Gasbatterie, es entsteht ein Strom, welcher ein hörbares oder sichtbares Alarmsignal auslöst.

Ein Metallmikroskop zur Untersuchung grösserer Metallstücke beschreibt A. Rejtö[2]). Die Form hat Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Mikroskopen auf Hufeisenstativen, es fehlt jedoch der Spiegel; der mittlere Theil des Instrumentes sammt Tisch kann weggenommen oder, den verschiedenen Bedürfnissen des Instrumentes entsprechend, bequem umgestellt werden. Für schwache Vergrösserungen kann das auf die Metallfläche fallende Tages- oder Lampenlicht Verwendung finden, sind stärkere Vergrösserungen nöthig, so wird an Stelle des Oculars, beziehungsweise unter dasselbe ein Beleuchtungsapparat in den Tubus eingesetzt. Diese Vorrichtung besteht aus einer planparallelen Glasplatte, die zur Tubusachse 45^{0} geneigt ist, einer Beleuchtungslinse, deren Brennweite so gross ist als die Summe der Distanzen von der Linse zur Glasplatte und von dieser zum Object.

Als Lichtquelle dient am besten entweder ein Auer- oder ein Triplexbrenner, der nach oben und unten etwas verstellbar sein soll und zweckmässig in einen mit seitlicher runder Oeffnung versehenen

---

[1]) Patentschrift zu D. R. P. 95159; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **57**, 276.

[2]) Centralzeitung für Optik und Mechanik 1897, No. 17; durch Stahl und Eisen **18**, 158.

Cylinder aus Blech oder Asbest gestellt wird. Durch diese Einrichtung eliminirt man eine schädliche Wirkung des Lichts auf den Beobachter; die Oeffnung des Cylinders reicht aus, um genügendes Licht auszustrahlen. Die Entfernung der Lampe von der Beleuchtungseinrichtung soll etwa 1 *m* betragen. Das Licht wirkt auf die am Beleuchtungsapparat befindliche Linse. Die Strahlen werden convergent und durch die oben erwähnte planparallele Glasplatte in der Richtung der Tubusachse abwärts gelenkt. Das hierdurch beleuchtete Object sendet seine Strahlen wieder rückwärts in das Ocular und wird dem Beobachter daher sichtbar.

Das Object soll zwei planparallele Seiten haben zur Sicherung einer horizontalen Lage, kleine Unrichtigkeiten können jedoch durch eine Schraubenvorrichtung am Tische behoben werden. Die Objectivplatte kann durch Schlittenvorrichtungen nach verschiedenen Seiten bewegt werden, auch nach auf- und abwärts, so dass verschieden dicke Blöcke untersucht werden können, ohne dass eine Verstellung der Lampe nöthig wird.

Zur Untersuchung noch grösserer Stücke dreht man den Mikroskopkörper um 180° und stellt das Mikroskop direct ein.

Um ein Metallstück auf seine Beschaffenheit zu prüfen, wird es mit zwei planparallelen Flächen versehen, und zwar bei harten Metallen durch Schleifen, bei weniger harten durch Hobeln. Bei harten, mit ungleichen Bruchstücken versehenen Gegenständen ist vorher der ganze Körper in eine Zinkfassung zu bringen und dann zu ebnen.

Die obere Fläche muss sehr gut polirt sein, darf keine Risse zeigen und muss mit Alkohol abgewaschen werden, worauf mit einem reinen und weichen Lappen gut gerieben und getrocknet wird. Man begrenzt dann die polirte Fläche durch einen 6 bis 8 *mm* breiten, 3 bis 4 *mm* dicken Streifen Modellirwachs, so dass die polirte Fläche mit einem dicken Rande umgeben ist. Nunmehr giesst man soviel reine concentrirte Salzsäure auf, dass dieselbe 2 bis 3 *mm* hoch steht und lässt 5 Minuten einwirken, giesst ab und dann viel starkes Ammoniak auf, nimmt den Wachsrand ab und tupft mit einem weichen Lappen ab, respective trocken. Auf die Oberfläche giesst man jetzt etwas Oel und lässt mindestens eine Viertelstunde liegen, worauf wieder abgetupft und dann mit einem Hirschleder gerieben wird, bis ein matter Glanz entsteht.

Grössere Maschinentheile werden an verschiedenen Theilen geätzt und so auf Gleichmässigkeit des Materials untersucht. Bei Eisensorten genügt eine 200 fache Vergrösserung. Zur Erreichung eines sicheren Urtheils wählt man zweckmässig stets dieselbe Vergrösserung.

Zu Mikrophotographien wird ein geeignetes Objectiv ohne Ocular benutzt.

Das Mikroskop wird von der Firma C. Reichert in Wien hergestellt.

Einen einfachen Wassercirculationsapparat zum Constanthalten von Temperaturen hat H. P. Cady[1]) beschrieben. Die Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einem grösseren Wassergefäss, das durch einen von Hand oder automatisch regulirbaren Brenner erwärmt werden kann, und einem kleineren Wassergefäss. Beide Gefässe stehen durch zwei Heber mit einander in Verbindung. Der eine Heber mündet im grossen Gefäss in einen Trichter, der durch irgend einen Motor in Rotation versetzt werden kann. Hierbei findet, in Folge der Centrifugalkraft, in der Mitte des Gefässes ein Sinken des Niveaus statt und Wasser tritt aus dem kleinen Gefäss über. In dem Maasse, als nun das Wasser steigt, beginnt die Wirkung des zweiten Hebers und führt Wasser in das kleine Gefäss. Rotirt der Trichter nicht, so stellen sich die Flüssigkeitsoberflächen gleich hoch.

Einen Thermoregulatur für ein weites Temperaturgebiet beschreibt E. Gumlich[2]). Die Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus zwei fest auf einander gelötheten Metallstreifen von sehr verschiedenem Ausdehnungscoëfficienten, die zu einer Spirale aufgerollt sind. Das äussere Ende der Spirale ist festgeklemmt, das innere Ende dagegen an einer Achse befestigt, die bei einer Bewegung der Spirale durch Erwärmung gedreht wird und ein Rad mit bewegt, um dessen Umfang ein Platindraht befestigt ist, der wieder um die Achse eines über einer Scalenscheibe sich drehenden Zeigers geschlungen ist. Um den Platindraht straff zu halten, ist ein Faden in entgegengesetzter Richtung um die Zeigerachse gerollt, dessen freies Ende ein Gegengewicht trägt. Der Zeiger trägt an der Unterseite nahe der Achse einen Platinstift, der in einen Quecksilber enthaltenden Platinnapf taucht und dadurch

---

[1]) Journal of phys. chemistry **2**, 242; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 194.

[2]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **18**, 317.

mit dem einen Pol eines Accumulators in Verbindung steht. Der zweite Pol des Accumulators führt zu einem auf der Peripherie der Scalenscheibe gleitenden Contact. Hat die mit einem Platindraht versehene Spitze des Zeigers den Contact erreicht, so tritt durch den Zeiger Stromschluss ein, und ein Theil der Gaszufuhr wird dadurch abgeschlossen, dass der Anker eines Hohlmagneten, durch den das Gas geleitet ist, angezogen wird und die Oeffnung schliesst. Damit die Flamme nicht erlischt, steht der Brenner mit einer zweiten Gasleitung in Verbindung, die demselben eine kleine Gasmenge zuführt.

Einen neuen Gold- und Silberprobirofen ohne Muffel beschreibt G. König[1]). Der Ofen hat die Form eines viereckigen Kastens aus feuerfestem Material mit schief aufgelegtem Deckel. Letzterer kann durch einen Druck auf ein Gegengewicht in seinem Charnier bewegt werden, wodurch ein leichtes Einstellen der Tiegel oder Ansiedescherben ermöglicht wird. In dem Deckel befindet sich ein Zugloch und ein Schauloch. Die Tiegel etc. werden auf eine auf dem Boden des Kastens stehende Bank gestellt. Die Erhitzung geschieht durch Hoskinsbrenner mit Gas oder Gasolin. Die Brenner sind an der Hinterwand des Ofens in diesen horizontal eingesetzt. Die Flammen nehmen unter den zu schmelzenden Gemengen und dann über dieselben hinweg ihren Weg nach dem Zugloch. In der Vorderwand des Ofens sind gegenüber dem Stande der Tiegel, Kapellen oder Ansiedescherben (von denen je auf einmal in den Ofen gestellt werden können) sechs löthrohrartige Luftzuführungsröhren angebracht, durch welche comprimirte Luft eingeblasen wird. Diese treibt die Flammengase direct auf die Proben, wodurch ein schnelleres Arbeiten ermöglicht wird.

Im Anschluss daran sei erwähnt, dass R. Novoa[2]) für quantitative Löthrohruntersuchungen nach Plattner durch Umgestaltung der ursprünglich nur für qualitative Löthrohrversuche construirten Forsterschen Paraffinlampe eine geeignete Heizvorrichtung für einen auf dem Plattner'schen Princip beruhenden Löthrohrprobirofen erhalten hat.

---

[1]) Vortrag des Verfassers auf dem Atlantic City Meeting des Amerikanischen Instituts der Bergingenieure, Februar 1898; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **57**, 335.

[2]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **56**, 423.

Zwei Apparate für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium empfiehlt Fr. Wolff[1]).

Zum Einsetzen, respective Halten von Schmelzpunktsröhrchen bedient sich der Verfasser einer kleinen Vorrichtung aus vernickeltem Messing. Dieselbe besteht aus einem mit Gewinde versehenen verticalen Stab mit horizontal liegendem Träger, dessen Enden auf den Rand desjenigen Gefässes zu liegen kommen, in welchem man die Bestimmung ausführen will. Zwei kleine, an dem Gewinde einzeln verstellbare Träger mit kleinen Bohrungen dienen zum Einsetzen der Schmelzpunktsröhrchen.

Ein Exsiccatoren-Einsatz, den derselbe Verfasser beschreibt, besteht aus vier perforirten Messingplatten, die etagenweise über einander angeordnet sind und zum leichten gemeinschaftlichen Herausnehmen mit einem Bügel versehen sind. Die oberste Platte hat einige grössere Oeffnungen zum Einsetzen von Uhrgläsern, die drei übrigen Platten können für grössere Schalen verwendet werden.

Eine Pipette zum raschen und genauen Abmessen von Flüssigkeiten, die M. Knudsen[2]) beschreibt, hat die Form einer Vollpipette mit am oberen engen Theil befindlichem Hahn. Dieser Hahn besitzt ausser seiner gewöhnlichen Bohrung eine seitliche, die eine Hälfte des Hahnkernes horizontal durchlaufende Bohrung, welche den Zweck hat, bei entsprechender Stellung die Pipette entleeren zu können, ohne die Flüssigkeit vorher auf eine Marke einstellen zu müssen. Bei der Füllung kann man also die Flüssigkeit über den Hahn heben, und durch Umdrehen desselben die Pipette abschliessen. Man kann nun, ohne jeglichen Verlust die gemessene Flüssigkeit auch an einen anderen Ort bringen. Stellt man dann den Hahn so, dass die Querbohrung mit dem Innern der Pipette communicirt, so entleert sich diese.

Eine andere Pipettenconstruction für giftige oder ätzende Flüssigkeiten beschreibt K. Zulkowski.[3]) Die Vorrichtung hat die gewöhnliche Form der Vollpipetten mit oberer Marke. Ueber dieser Marke befindet sich ein Hahn zum rechtzeitigen Abstellen, um den mit der Pipette arbeitenden Chemiker vor Gefahr zu bewahren. Das obere Ende

---

1) Journal f. prakt Chemie [N. F.] **57**, 547.

2) Chemiker-Zeitung **21**, 637; vom Verfasser eingesandt.

3) Chemiker-Zeitung **22**; 226, vom Verfasser eingesandt.

der Pipette ist knieförmig abwärts gebogen und wird beim Gebrauch mit einem Schlauch versehen.

Einen neuen Absaugekolben von sehr praktischer und handlicher Form beschreibt R. Walther[1]). Die Vorrichtung hat am oberen Theil des Halses eine trichterförmige Erweiterung, in die ein mit Luft gefüllter Gummiring gelegt wird. Dieser dient anstatt der sonst üblichen Stopfen zum Einsetzen eines Trichters und bewirkt beim Ansaugen eine vorzügliche Dichtung.

Die neue Art der Saugflaschen bietet verschiedenerlei Vortheile. Erstens genügt eine einzige Grösse der Ringe für jeden Trichter, dann aber gestattet die Saugflasche ein bequemes und schnelles Arbeiten und zuletzt darf auch der billige Preis gegenüber der Verwendung von Gummistopfen genannt werden, was besonders für organisch-chemische Arbeiten in Betracht kommt.

Die Kolben werden von der Firma Diez in Sonneberg in Thüringen in den Handel gebracht.

Ueber die Corrosion des Platins durch Salzgemenge bei höherer Temperatur und über die Herstellung von Bromoplatinat des Ammoniums und Kaliums berichtet G. Méker[2]). Während Ammoniumsulfat in keiner Weise und Chloride und Bromide nur in minimaler Stärke bei 250 bis 350° einwirken, hat der Verfaser beobachtet, dass Ammoniumsulfat und Ammoniumbromid als Gemenge und ebenso auch Ammoniumsulfat und Kaliumbromid Platin bei den genannten Temperaturen sehr heftig angreifen. Bei dem Arbeiten mit solchen Salzgemengen nimmt man daher, wenn irgend möglich an Stelle eines Platintiegels einen solchen aus Porzellan.

Zur Darstellung des Ammoniumbromoplatinates schmilzt Méker sechs Theile gewöhnliches Ammoniumsulfat in einem Porzellantiegel und gibt, bei einer Temperatur von ungefähr 300°, ein Gemenge von 1 Theil Ammonium- oder Kaliumbromid mit feinem Platinmohr oder dünnem Platinblech zu. Die Temperatur soll während des Processes 330° betragen Die Schmelze rührt man während dessen mit dem Thermometer gut durch. Nach 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen lässt man erkalten, nimmt mit möglichst wenig Wasser auf, filtrirt und wäscht

---

1) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **57**, 544.

2) Comptes rendus **125**, 1029.

auf dem Filter so lange aus, bis das ablaufende Wasser eben gefärbt durch das Filter geht. Der auf diesem befindliche Rückstand enthält das Bromoplatinat neben unangegriffenem Platin. Man löst das Salz in heissem Wasser durch Auswaschen, concentrirt die Waschwasser und lässt auskrystallisiren. Das Salz besitzt eine glänzende carmoisinrothe Farbe.

Ersetzt man das Ammoniumsulfat durch Kaliumbisulfat, so erhält man das Kaliumdoppelsalz, allerdings aber in schlechter Ausbeute.

Versuche, in ähnlicher Weise Doppelchloride und Jodide darzustellen, schlugen fehl.

Zum Conserviren von Kautschukwaaren empfiehlt die Gummizeitung[1]) das Aufbewahren derselben in 3 procentiger Carbolsäure oder in Gefässen mit eingeschliffenem Glasdeckel, auf deren Boden man etwas Petroleum giesst. Gummischläuche soll man an Orten mit möglichst geringen Temperaturschwankungen lagern und Gegenstände aus vulkanisirtem Kautschuk oder Hartgummi nicht mit Fett, fetten oder ätherischen Oelen in Berührung bringen. Um kleine Risse an Gummischläuchen zu dichten, befeuchtet man die schadhafte Stelle mit etwas Terpentinöl und fährt mit einem heissem Eisen darüber.

Die Verwendung von Bleicarbonat zur Entfernung färbender Bestandtheile aus Lösungen empfiehlt G. Morpurgo[2]). Das Reagens wird durch nicht völliges Ausfällen einer Bleiacetatlösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron hergestellt. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und in eine Flasche mit weiter Oeffnung gespült; hierauf wird Kohlensäure eingeleitet. Die überstehende Flüssigkeit giesst man gut ab und verwendet das zurückbleibende Carbonat in der so erhaltenen feuchten Form.

Zur Entfärbung von Harn schüttelt man 15 *cc* desselben mit 0,5 *g* des Carbonats bei etwa 20°. Selbst sehr trüber Urin ist binnen einigen Minuten entfärbt und kann filtrirt und zur Zuckerbestimmung benutzt werden.

Zur Entfärbung von Wein verwendet man 100 *cc*, vermischt bei etwa 20° mit 5 *cc* des feuchten Carbonats und lässt eine halbe Stunde stehen. Nach dem Filtriren werden 51 *cc* des Filtrats zur Entfernung des Alkohols auf etwa 25 *cc* eingedampft, etwa gelöstes Bleicarbonat

1) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 57, 310.

2) Giornale di Farmacia 1897, S. 353; durch Pharm. Centralhalle 39, 45.

wird nöthigenfalls durch Natriumsulfat gefällt; hierauf filtrirt man, bringt wieder auf 51 *cc* und polarisirt. Sollte die Lösung noch eine kleine Färbung besitzen, so kann dieselbe durch Blutkohle entfernt werden.

Besonders für Polarisationen und auch zur Prüfung von Lösungen mit Fehling'scher Flüssigkeit soll die Verwendung von Bleicarbonat sich vorzüglich eignen, weil alle, beide Operationen störende Bestandtheile entfernt werden, ohne dass eine Verdünnung eintritt.

Auch bei der Bestimmung von Alkaloiden, von Glycerin und überhaupt in vielen Fällen, bei denen die Entfernung von organischen Säuren in Frage kommt, kann Bleicarbonat angewandt werden. Etwa gelöste Bleisalze werden durch einige Krystalle Natriumsulfat entfernt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Einwirkung von Tannin auf Alkaloide[1]) macht Oechsner de Coninck[2]) weitere Mittheilungen.

Bringt man 0,0834 *g* trockenes und reines Tannin in 4,61 *g* reines Pyridin, so wird keine Fällung erzeugt. Das Tannin befeuchtet sich und löst sich nach und nach. Wird diese Lösung in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, so bräunt sie sich unter Concentration; nach drei Tagen ist eine zähe Masse gebildet, die in Wasser unlöslich ist.

In einer concentrirten wässerigen Lösung von Pyridin bringen geringe Mengen Tannin auch keine Fällung hervor; das Tannin nimmt bald eine zähe Form an. Selbst beim Verdünnen mit Wasser wird kein Niederschlag erzeugt.

Reines Piperidin mit trockenem Tannin zusammen gebracht liefert keine Fällung. Die Lösung bräunt sich über Schwefelsäure sehr rasch; nach zwei Tagen ist eine tief braune, syrupöse Masse gebildet, die in Wasser leicht löslich ist. Mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Piperidin gibt trockenes Tannin gefärbte Lösungen.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 53.

2) Comptes rendus **124**, 506.

0,0065 *g* Tannin in 2 *cc* Nicotin gebracht liefern keine Reaction; beim schwachen Erwärmen tritt vollständige Lösung ein. Fügt man zu einem Cubikcentimeter Nicotin 1 *cc* Wasser und dann dieselbe Tanninmenge, so tritt unter theilweiser Lösung derselben weder eine Färbung noch eine Fällung auf.

Aequivalente Mengen von Tannin und Pyridin, jedes für sich in der geringst möglichen Menge Wasser gelöst und dann gemengt, liefern einen weissen Niederschlag, der eine Verbindung von Tannin mit Pyridin darstellt. Unter den gleichen Umständen tritt das Piperidin mit dem Tannin in Reaction. Der entstandene Niederschlag schwärzt sich aber sofort. Hiernach liefern nur wässerige Lösungen der Basen und des Tannins mit einander Fällungen.

Die Unterscheidung der beiden Basen führt der Verfasser auf Grund des obigen Verhaltens in folgender Weise aus:

Man bereitet sich zwei Tanninlösungen. Lösung A enthält 1,434 *g* Tannin in 20 *cc*, Lösung B 0,0223 *g* Tannin in 20 *cc*.

Eine Auflösung von einigen Tropfen Pyridin in 150 *cc* Wasser liefert mit einigen Tropfen der Tanninlösung A ein weissen Niederschlag, der unverändert bleibt. In einer gleichen Lösung von Piperidin wird durch die Lösung A auch ein gleicher Niederschlag erzeugt, die Lösung wird aber allmählig stärker und stärker gefärbt, von hellgelb bis tief braun, respective rothbraun.

Zu einer Lösung von 0,1 *cc* Pyridin in 150 *cc* Wasser fügt man in Portionen von je $^1/_{10}$ *cc* 1 *cc* der Tanninlösung B hinzu. Es tritt weder Färbung noch Fällung ein. Dasselbe ist der Fall bei weiterem Zusatz von 0,3 *cc* der Base. Verdünnt man die Lösung mit 900 *cc* Wasser, so kann man sich nach jedesmaliger Zugabe von 150 *cc* überzeugen, dass ein Tropfen der Lösung A eine Fällung erzeugt, die sich beim Umschütteln wieder löst. Diese Fällung tritt noch in geringem Maasse auf bei weiterem Zusatz von 90 *cc* Wasser.

Erst wenn das Gesammtvolum 1200 *cc* beträgt, erzeugt ein Tropfen der Lösung A keinen Niederschlag mehr sondern nur eine Opalescenz.

Bei Piperidin wird unter den gleichen Bedingungen durch 1 *cc* der Lösung B eine Gelbfärbung hervorgerufen, welche durch den weiteren Zusatz von 0,3 *cc* Piperidin noch verstärkt wird.

Nach Zufügen von je 150 *cc* Wasser wird durch Lösung A ein Niederschlag hervorgerufen, der sich bedeutend rascher löst als der mit

Pyridin erhaltene. Aber schon bei einem Gesammtvolum von 750 *cc* wird durch Lösung A keine Fällung mehr erzeugt.

Weiterhin hat der Verfasser das Verhalten von Tannin und Gallussäure zu Lepidin, Chinolin und Chinaldin geprüft.[1])

Trockenes Tannin löst sich theilweise in Lepidin, ohne eine Färbung oder eine Fällung zu bewirken. Nur bei längerem Stehen wird die Lösung durch den Einfluss der Luft und des Lichtes nach und nach tief roth gefärbt. In gleicher Weise wirkt trockene reine Gallussäure, nur findet hier eine vollständige Lösung der Säure statt.

In alkoholischen und ätherischen Lösungen von Lepidin bewirken weder trockenes Tannin noch trockene Gallussäure Reactionen. Die Lösungen färben sich nur nach längerer Zeit.

Dagegen wird Lepidin durch eine wässerige Tanninlösung sofort gefällt; der Niederschlag fällt weiss und käsig aus.

Alkoholische und ätherische Lösungen von Tannin liefern mit reinem Lepidin keine Fällungen. Diese werden erst nach Wasserzusatz hervorgerufen.

Chinolin und Chinaldin unterscheiden sich bei den gleichen Reactionen nicht von Lepidin. Bei den ersteren beiden Verbindungen wird durch eine methylalkoholische Lösung von Tannin keine Fällung erzeugt. Ein allmählicher Wasserzusatz ruft ihn auch nicht hervor. Ein solcher entsteht erst bei genügendem Zufügen von Wasser und unter starkem Umrühren. Der Niederschlag ist weiss, manchmal syrupartig.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit des Calciumtartrats macht Henrik Enell[2]) Angaben. Bei 15 ° C. ist das Salz in 2630 Theilen Wasser löslich. Die Löslichkeit in Eisessig ist 1 : 3850, in 25 procentiger Essigsäure 1 : 296 bis 1 : 303. Entgegengesetzt zu andern Beobachtern fand Enell die leichte Löslichkeit des Tartrats in concentrirter Weinsteinlösung nicht bestätigt; die Löslichkeit schwankt zwischen 1 : 2280 bis 1 : 5242.

Eine Mischung von 20 Theilen kalkhaltigem Weinstein, 15 Theilen Wasser und 2 Theilen 25 procentiger Essigsäure gibt ein Filtrat, welches

---

[1]) Comptes rendus **125**, 37.

[2]) Nordisk farmac. tidende 1896; durch Pharm. Centralhalle **38**, 181.

0,26 bis 0,286 % Calciumtartrat enthält, was einer Löslichkeit von 1 : 350 bis 1 : 385 gleichkommt. Hiernach kann kalkhaltiger Weinstein durch Waschen mit Essigsäure enthaltendem Wasser gut gereinigt werden.

Ueber die Destillation von Formaldehyd in wässeriger Lösung[1]) haben Leonard, Smith und Richmond[2]) weitere Versuche angestellt, um die in die einzelnen Fractionen übergehenden Antheile zu bestimmen. Die Verfasser constatirten, dass bei Formaldehyd ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie Richmond[3]) für die Destillation der Fettsäuren in wässeriger Lösung gefunden hat. Ich begnüge mich mit dem Hinweis auf diese Arbeit.

Acetylen und die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe von der allgemeinen Formel $R - C \equiv CH$ wirken nach Chavastelon[4]) auf wässerige, respective alkoholische Lösungen von Silbernitrat im Sinne folgender Gleichungen ein:

$$C_2H_2 + 3\,Ag\,NO_3 = C_2\,Ag_2,\,Ag\,NO_3 + 2\,HNO_3,$$

respective

$$R - C \equiv CH + 2\,Ag\,NO_3 = R - C \equiv C\,Ag,\,Ag\,NO_3 + HNO_3.$$

Behandelt man also Acetylen mit Silbernitratlösung, so lässt sich durch Bestimmung der frei gewordenen Salpetersäure die Menge des Gases berechnen. Diese Methode kann natürlich auch dazu dienen, Acetylen, respective die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, in Gemengen mit auf Silbernitrat nicht einwirkenden Gasen zu bestimmen. In allen Fällen ist Voraussetzung für die Ausführbarkeit der Bestimmung, dass das Gasgemenge selbst nicht saure Eigenschaften zeigt.[5])

Für die Ausführung der Untersuchung bedient man sich zweckmässig des von Raoult angewandten Absorptions-Eudiometers.[6])

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung nitrirter Phenole gründet Leo Schwarz[7]) auf die Eigenschaft dieser Verbindungen, als Säuren zu wirken.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 718.

2) The Analyst **22**, 92; vergl. auch diese Zeitschrift **36**, 718.

3) The Analyst **20**, 193.

4) Comptes rendus **125**, 245.

5) Im entgegengesetzten Falle wird eine vorhergehende Bestimmung der Acidität des Gasgemenges durch Absorption mittelst Wassers wohl auch zum Ziele führen. P. D.

6) Comptes rendus **82**, 844; diese Zeitschrift **17**, 330.

7) Monatshefte für Chemie **19**, 139.

Bekanntlich reagiren selbst schwache Säuren auf eine Lösung von Kaliumjodat und Kaliumjodid im Sinne folgender Gleichung:

$$KJO_3 + 5KJ + 6\,\text{H-Säurerest} = 6\,\text{K-Säurerest} + 3H_2O + 6J.$$

Kjeldahl[1]) hat, wie bekannt, hierauf die Bestimmung des Ammoniaks bei seiner Stickstoffbestimmungsmethode gestützt.

Die nitrirten Phenole spalten direct das Jod nicht quantitativ ab. Der in Wasser gelöste Nitrokörper muss im Druckfläschchen (Verfasser wandte das von Lintner zum Aufschluss der Stärke empfohlene an) nach Zusatz von Kaliumjodat in geringem und von Jodkalium in grossem Ueberschuss im Wasserbade erhitzt werden. Das ausgeschiedene Jod soll in der Flüssigkeit vollkommen gelöst sein.

Bei Tri- und Tetra-Nitroderivaten ist die Dauer der Einwirkung ohne Einfluss auf die Bestimmung. Bei Dinitroproducten wirkt bei zu langem Erhitzen im Druckfläschchen das freie Jod substituirend. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung von Mononitroverbindungen nicht durchführbar. Im allgemeinen genügt ein Erhitzen von einer Stunde.

Das ausgeschiedene Jod wird in bekannter Weise mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, unter Benutzung von Stärke als Indicator, bestimmt. Als Endreaction dient der hierbei auftretende deutliche Farbenumschlag. Die Titrationen müssen gleich nach vollzogener Umsetzung, respective nach Oeffnung der verwandten Druckgefässe, geschehen, da auch die Kohlensäure der Luft aus dem Gemenge von Jodid und Jodat Jod frei zu machen im Stande ist.

Aethylalkohol als Lösungsmittel für die Nitrokörper zu benutzen, ist nicht rathsam. Sind alkoholische Jodlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig, so ist dies in noch gesteigertem Maasse der Fall beim Erhitzen auf höhere Temperatur und bei vermehrtem Druck.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate und liefert auch ein anschauliches Bild für die Arbeitsweise.

---

[1]) Diese Zeitschrift **22**, 366.

Angewandte Substanz	Gramme	Menge des angewandten Wassers cc	Dauer des Erhitzens	Gefunden Jod g	Gefunden Procent der Nitroverbindung
Pikrinsäure	0,5944	20	45 m	0,3289	99,79
"	0,4682	20	1½ h	0,2591	99,78
2:4 Dinitrophenol . . .	0,4134	20	15 m	0,2845	99,71
" " . . .	0,4474	20	1 h	0,3023	97,88[1])
Trinitroresorcin	0,2703	15	1 h	0,2791	99,62
" " . . .	0,2065	20	1½ h	0,2134	99,79
2:4 Dinitro-α-Naphtol .	0,3307	50	45 m	0,1751	99,90
" " " .	0,5045	60	1 h	0,2734	99,89
Trinitro-α-Naphtol . . .	0,4856	25	1 h	0,2210	99,90
Dinitrokresol 3:5 . . .	0,3444	20	1½ h	0,2197	99,46
" " . . .	0,5416	25	2 h	0,3467	99,80
Dinitrothymol 2:6 . . .	0,5092	—	1½ h	0,2692	99,92[2])
" " . . .	0,5555	—	2 h	0,2921	99,37
3:5 Dinitrosalicylsäure .	0,3488	15	1 h	0,1950	99,77
" " .	0,5723	20	1 h	0,3187	99,99
" " .	0,3365	15	3 h	0,1425	76,02[1])
" " .	0,4048	20	4 h	0,1262	55,99[1])

Zur Bestimmung des Methoxyls nach der Methode von Zeisel[3]) hat P. Gregor[4]) einige bemerkenswerthe Verbesserungen angegeben.

Für die Absorption des mitgerissenen Jods und der Jodwasserstoffsäure hatte Zeisel die Füllung des Geissler'schen Kaliapparates mit in Wasser suspendirtem rothem Phosphor vorgeschlagen. Diese Aufgabe wird nicht vollständig erfüllt. Als unangenehmer begleitender Umstand macht sich daher eine geringe Reduction des Silbernitrats an der in die erste alkoholische Silbernitratlösung führenden Einleitungsröhre bemerkbar. Gregor empfiehlt deshalb, statt des rothen Phosphors

[1]) Hier macht sich der Einfluss des zu langen Erhitzens geltend.

[2]) Die Substanz wurde in acetonfreiem Methylalkohol, die Jodsalze in wenig Wasser gelöst und das Gemenge im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt.

[3]) Diese Zeitschrift **29**, 359.

[4]) Monatshefte für Chemie **19**, 116.

eine Auflösung von 1 Theil arseniger Säure und 1 Theil Kaliumcarbonat in 10 Theilen Wasser zu verwenden. Hierdurch wird ein vollständiges Zurückhalten des Jods und der Jodwasserstoffsäure bewirkt. Der Kaliapparat muss bei jedem Versuche mit obiger Lösung frisch gefüllt werden.

Die Umsetzung des entstehenden Jodmethyls vollzieht Zeisel durch ein concentrirte alkoholische Silbernitratlösung. Es bildet sich hierbei zunächst ein Doppelsalz von Silbernitrat und Jodsilber. Da ausserdem die Silbernitratlösung auch etwas lösend auf Jodsilber wirkt, so war die quantitative Abscheidung des gebildeten Silberjodids nach den Zeisel'schen Angaben eine zeitraubende Operation. Gregor empfiehlt deshalb die alkoholische Silbernitratlösung mit Salpetersäure anzusäuern. Die Umsetzung des Alkyljodids mit dem Silbernitrat geht in saurer Lösung rascher als in neutraler vor sich. Wenn auch ein Theil des Silbernitrats von dem Jodsilber mit niedergerissen worden, so lässt sich dieser leicht durch Auswaschen mit Wasser entfernen.

Anstatt das Jodsilber zur Wägung zu bringen, empfiehlt schliesslich Gregor das überschüssige Silber nach Volhard zu bestimmen. Er wendet deshalb eine alkoholische $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung an. Dieselbe wird erhalten durch Auflösen von 17 *g* reinem Silbernitrat in 30 *cc* Wasser und Verdünnen der Lösung mit käuflichem absolutem Alkohol auf 1000 *cc*.

Für gewöhnliche Analysen genügt es, in das erste Kölbchen 50 *cc*, in das zweite 25 *cc* der $^1/_{10}$ Normallösung zu bringen und diese mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure anzusäuren.

Die ganze Operation wird sonst genau nach den Zeisel'schen Angaben vollzogen. Nach Beendigung derselben giesst man die über dem Silberjodid stehende klare Lösung in einen $^1/_4$ Liter-Messkolben ab, decantirt den Niederschlag zur Befreiung von anhaftendem Silbernitrat mehrmals mit kaltem Wasser, bringt schliesslich das Silberjodid, sowie den Inhalt des zweiten Kölbchens auch in den Messkolben, füllt zur Marke auf und schüttelt gut um. In einem aliquoten Theile des Filtrats wird nach Volhard das überschüssige Silber bestimmt.

Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigend.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Eine Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie hat H. Thoms[1]) geschrieben. Das Buch ist in erster Linie für Studirende bestimmt. Mit Rücksicht auf diesen Zweck ist von einer ins Einzelne gehenden Behandlung der verschiedenen Nahrungs- und Genussmittel abgesehen, das Hauptgewicht vielmehr auf eine systematische Darstellung der Untersuchungsmethoden gelegt worden. Eine derartige Form der Darstellung erscheint für den Unterricht in der That angemessen. In Beziehung auf die Wahl der Methoden lehnt sich der Verfasser vorwiegend an die Vereinbarungen der Commission deutscher Nahrungsmittelchemiker, sowie an diejenigen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie an, ferner an die amtlichen Anweisungen zur Untersuchung von Wein, von Fetten und Käse etc.

Der specielle Theil des Buches ist gleichfalls vorwiegend der analytischen Methodik gewidmet; Beschreibung der Nahrungsmittel und Normen zu ihrer Beurtheilung sind nur sehr kurz behandelt. Das hierauf bezügliche bleibt der mündlichen Unterweisung durch den Leiter des Prakticums überlassen. Unter der Voraussetzung einer solchen sei das Buch für Unterrichtszwecke empfohlen; auch der ältere Nahrungsmittelchemiker wird es als handliche Zusammenstellung der meist gebrauchten Untersuchungsverfahren mit Vortheil benutzen können. Der botanisch-mikroskopische Anhang ist dem vorwiegend didaktischen Zwecke des ganzen Buches wohl angepasst.

Zur Bestimmung von Stärke in Fleischwaaren, insbesondere in der Wurst, arbeitete J. Mayrhofer[2]) folgendes einfache Verfahren aus. 10 bis 20 *g* der Wurst werden in einem bedeckten Becherglase auf kochendem Wasserbade mit 50 *cc* 8 procentiger alkoholischer Kali-

---

[1]) Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie. Bearbeitet von H. Thoms. Mit einem Anhange: Botanisch-mikroskopischer Theil, bearbeitet von E. Gilg. VIII u. 415 S. Mit 115 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel, 1899.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **8**, **141** und **429**.

lauge digerirt. Es tritt in kurzer Zeit vollständige Lösung ein; bei reinen Würsten bleibt ausser etwas Cellulose kaum ein Rückstand; auch der Darm wird vollständig gelöst. Nach erfolgter Lösung wird, um das Gelatiniren der entstandenen Seife zu verhindern, mit heissem 50 procentigem Alkohol verdünnt, der unlösliche Rückstand auf ein Papierfilter gebracht, zweimal mit alkoholischer Kalilauge und schliesslich mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Säurezusatz nicht mehr getrübt wird. Sodann wird das Filter mit Inhalt in das zur Lösung benutzte Becherglas zurückgebracht und durch halbstündiges Erwärmen mit 60 *cc* normaler wässeriger Kalilauge auf dem Wasserbade die Stärke in Lösung gebracht. Man trägt hierbei Sorge, dass der gesammte Rückstand von der Lauge benetzt wird, was durch Reiben der Gefässwand mit einem mit Gummi umhüllten Glasstab leicht erreicht werden kann. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an und bringt die Lösung einschliesslich des Filters auf 100 *cc*. Man filtrirt und fällt in einem aliquoten Antheile des Filtrats die Stärke mit dem gleichen Volumen 95 procentigen Alkohols aus. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit 50 procentigem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand mehr lässt. Dann verdrängt man den verdünnten Alkohol mit absolutem, diesen mit Aether und trocknet bei 100° bis zum constanten Gewicht. — Der Verfasser macht noch darauf aufmerksam, dass die Stärke in Wurstwaaren sehr ungleichmässig vertheilt zu sein pflegt, so dass man eine gute Durchschnittsprobe ziehen muss.

A. Bujard[1]) weist darauf hin, dass ein nach diesem Verfahren abgeschiedener Niederschlag bei glykogenhaltigen Fleischwaaren (Pferdefleisch etc.) nicht nur Stärke, sondern daneben auch die ganze Glykogenmenge enthält. Man kann Mayrhofer's Methode geradezu in stärkefreien Waaren zur Glykogenbestimmung benutzen, sie gibt mit derjenigen von Niebel[2]) völlig übereinstimmende Resultate[3]).

J. Mayrhofer[4]) bestätigt die Richtigkeit dieser Beobachtungen. Da Glykogen jedoch in verdünntem heissem Alkohol löslich ist, so werden

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 47.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 267.

3) Bujard theilt bei dieser Gelegenheit eine Reihe Glykogenbestimmungen in Fleischwaaren mit, welche die von Niebel aufgestellten Beurtheilungsnormen bestätigen.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 48.

geringe Mengen desselben beim Waschen des die Stärke enthaltenden Rückstandes mit heissem 50 procentigen Alkohol in Lösung gebracht werden können und das Ergebniss der Stärkebestimmung nicht wesentlich beeinflussen. Grössere Mengen von Glykogen werden dagegen schwierig durch einfaches Auswaschen zu entfernen sein. Der Verfasser stellt weitere Mittheilungen über die Trennung der beiden Kohlenhydrate, beruhend auf ihrer Löslichkeit in heissem verdünntem Alkohol, in Aussicht.

H. Weller[1]) benutzt zur Stärkebestimmung in Wurst die Löslichkeit der Stärke in Zinkchlorid[2]) und die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, welche durch eine solche Lösung veranlasst wird. 40 *g* der fein zerhackten und in einem Porzellanmörser gleichmässig zerriebenen Wurstprobe werden in einem 200 *cc*-Kolben mit etwa 100 *cc* Wasser, 0,3 *g* Zinkchlorid und 0,5 *g* concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 übergossen und unter öfterem Umschütteln in einem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, ordentlich durchgeschüttelt und die trübe Flüssigkeit von der Wurstmasse abcolirt. 50 *cc* der Colatur werden in ein 100 *cc*-Kölbchen gebracht, nochmals mit 0,3 *g* Zinkchlorid und 0,5 *g* concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 versetzt und einmal aufgekocht. Nach dem Erkalten fällt man die optisch activen Eiweisskörper aus, indem man mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung zur Marke auffüllt, schüttelt gut um, filtrirt und polarisirt das wasserklare Filtrat im 200 *mm*-Rohr.

Die einzelnen Stärkearten zeigen ein verschiedenes specifisches Drehungsvermögen in Zinkchloridlösung. Es ist daher vor Ausführung der quantitativen Bestimmung mit Hülfe des Mikroskops festzustellen, welche Stärke vorliegt. Nachdem dies geschehen, berechnet man das Ergebniss der Untersuchung mit Hülfe der folgenden Factoren. Bei der erhaltenen Verdünnung entspricht 1^{0} Ventzke 0,37732 *g* trockener Kartoffelstärke in der eingewogenen Substanzmenge, beziehungsweise 0,40966 *g* trockener Weizenstärke, beziehungsweise 0,48284 *g* trockener Roggenstärke. Die angegebene Methode gilt für alle aus Fleisch oder Blut hergestellten Wurstwaaren; sie ist dagegen nicht auf Leberwürste anzuwenden, weil diese neben Eiweisskörpern auch Glykogen und andere optisch active Bestandtheile enthalten.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 430; Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **1**, 167.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 615.

Der oft gehörten Behauptung, dass durch Stärke- oder Mehlzusatz zur Wurst ein erhöhter Wasserzusatz zu derselben ermöglicht werde, trat R. Kayser[1]) entgegen. Er stützt sich hierbei auf ältere Versuche von H. Trillich[2]), welche ergeben hatten, dass bei der in München üblichen Bereitungsweise sich der Fleischwurst bis zu 77 $^0/_0$ Wasser ohne Stärkezusatz einverleiben lassen. Auch der Wassergehalt der mit Mehl hergestellten Würste war nicht höher.

Eine allgemeine gesetzliche Regelung des Stärkezusatzes zur Wurst fand bisher noch nicht statt. Unter diesen Umständen darf eine für die Städte des Regierungsbezirkes Düsseldorf erlassene Polizeiverordnung[3]) Interesse beanspruchen, welche die Menge des für zulässig erachteten Mehlzusatzes zum Preise der Wurst in Beziehung setzt.

Zur Untersuchung des Safrans. H. Bremer[4]) beschäftigt sich mit dem Nachweis der Verfälschung des Safrans mit Fett. 20 *g* Safran wurden vollständig getrocknet, mit niedrig siedendem Petroläther[5]) eine halbe Stunde ausgezogen, dann nochmals getrocknet, möglichst fein gepulvert und auf's Neue mit Petroläther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden im Wasserbade bei niederer Temperatur abdestillirt, dann der Rückstand im Trockenschrank bei circa 100° erwärmt, bis der Petroläthergeruch nicht mehr wahrnehmbar war, was meist nur kurze Zeit erforderte. Bei längerem Trocknen verflüchtigt sich ätherisches Oel. Der Verfasser fand so 1,1 bis 10,7 % Fett in verschiedenen Safranmustern; das isolirte Fett besass die verschiedensten Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen.

Normen zur Beurtheilung lassen sich nur schwer aus Bremer's Beobachtungen ableiten. Proben mit mehr als 5 % Petrolätherextract gelten ihm als mit Fett verfälscht oder verunreinigt, wenn der Petrolätherrückstand auf weissem Papier einen dauernden Fettflecken erzeugt und wenn er nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade[6]) in 90 procentigem Alkohol sich nicht klar löst. Immerhin müsste dieser Befund noch an einer grösseren Anzahl notorisch echter Safransorten

---

1) Zeitschr. f. öffentliche Chemie 4, 97.

2) Bericht über die sechste Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu München. Berlin 1887, S. 95.

3) Zeitschr. f. öffentliche Chemie 4, 275.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 439.

5) Ein solcher muss durch Fractioniren des Handels-Petroläthers besonders dargestellt werden.

6) Zur Verjagung des ätherischen Oeles.

bestätigt werden. Auch ist zu berücksichtigen, dass ein geringer Fettgehalt auf Gebräuche zurückzuführen ist, die man vielfach für erlaubt hält. Nach älteren Litteraturangaben soll spanischer Safran in der Regel mit Fett beschwert sein, türkischer und levantinischer sollen fetthaltig sein, weil die beim Auslesen beschäftigten Arbeiter ihre Finger mit Sesamöl bestreichen.

R. Kayser[1]) benutzt die Capillaranalyse zum Nachweis fremder Farbstoffe. Behandelt man den wässrigen Auszug echten Safrans mit wenig Alkali in der Wärme und neutralisirt hierauf genau, so ist aller Farbstoff in Safranzucker und Crocetin gespalten[2]), welch' letzteres in Wasser nur spurenweise löslich ist. Eine solche Lösung wird daher kaum eine capillaranalytische Reaction geben. Sind jedoch Theerfarbstoffe zugegen, so bleiben sie in Lösung und steigen in den Papierstreifen auf, so dass auf diese Weise ihre Gegenwart erkannt und eventuell ihre Identificirung ermöglicht wird.

Ich erwähne hier noch eine ältere Arbeit von B. S. Procter[3]), welcher — von der Voraussetzung ausgehend, dass die Färbekraft des Safrans den Werth desselben bedinge — eine colorimetrische Werthbestimmung desselben vorschlug. Man überzeugt sich zunächst durch Ausschütteln mit Aether von der Abwesenheit von Theerfarbstoffen. Dann werden 0,06 *g* abwechselnd mit kleinen Mengen (7,5 *cc*) Alkohol und Wasser ausgezogen, bis der Safran erschöpft ist. Die Auszüge werden dann auf 60 *cc* gebracht. Ihre Farbentiefe muss bei echtem Safran derjenigen einer Auflösung von 0,84 *g* Kaliumbichromat in 60 *cc* Wasser gleichen. Genauere colorimetrische Vergleiche können aber erst nach grosser Verdünnung dieser Lösungen durchgeführt werden.

Die quantitative Bestimmung des Arsens in Tapeten und Stoffen nach dem Verfahren von Marsh ist neuerdings wieder von Ch. R. Sanger[4]) vorgeschlagen worden. Das Untersuchungsobject, meist 100 *qcm*, wird in kleine Stücke zerschnitten und mit 1 bis 5 *cc* eines Gemenges von concentrirter Schwefelsäure mit dem dreissigsten Theile concentrirter Salpetersäure unter Umrühren in einer Porzellanschale über kleiner Flamme erwärmt, bis Verkohlung eingetreten ist und

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 430.

2) Vergl. R. Kayser, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2228.

3) Pharm. Journ. Transact. 1889, S. 801; durch Pharm. Centralhalle **30**, 375.

4) Proceedings of the american academy of arts and sciences **26**; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **33**, 299, 312.

Schwefelsäuredämpfe entweichen. Dann setzt man etwas Wasser zu, erhitzt nochmals bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, setzt abermals 5 *cc* Wasser zu und kocht damit auf.[1]) Man filtrirt dann heiss mit Hülfe der Saugpumpe ab und wäscht mit Wasser nach, bis das Volumen des Filtrates 25 bis 30 *cc* beträgt. Ein gewogener Theil dieser Lösung, bis zu 50 *mg* — nach Bedarf aber auch mehr oder weniger —, dient zur Hervorrufung des Arsenspiegels. Der hierzu erforderliche Apparat unterscheidet sich von der meist üblichen Marsh-schen Anordnung[2]) nur dadurch, dass vor dem Arsenwasserstoffentwickelungskölbchen noch ein gewöhnlicher Wasserstoffentwickler aufgestellt ist. Derselbe dient dazu, die Gasentwickelung während der ganzen Dauer der Arbeit constant zu halten. Er braucht nicht in Thätigkeit gesetzt zu werden, wenn die Entwickelung aus dem Kölbchen an und für sich stürmisch genug ist, es empfiehlt sich jedoch, denselben gegen Ende des Processes zu gebrauchen.

Der auf diese Weise erhaltene Arsenspiegel wird mit einer Reihe von Arsenspiegeln verglichen, welche 0,005 bis 0,1 *mg* arseniger Säure entsprechen und welche man mit demselben Apparat aus abgemessenen Mengen äusserst verdünnter Lösungen von frisch sublimirter arseniger Säure hergestellt hat. Der Vergleich der Spiegel muss im durchfallenden Lichte vorgenommen werden. Sanger bedient sich hierzu einer innen und aussen schwarz bestrichenen Blechdose von der Form eines Stereoskops. Die untere Seite derselben ist offen, die obere dagegen verdeckt und mit 2 Oeffnungen für die Augen versehen.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Eine neue Methode der Chininprüfung hat Melchior Kubli[3]) schon vor einiger Zeit veröffentlicht.

Dieselbe ist zwar nicht ohne Widerspruch geblieben, immerhin erscheinen die ihr zu Grunde liegenden Principien interessant und wichtig

---

[1]) Vergl. über dieses Verfahren H. Fleck, diese Zeitschrift **22**, 474.

[2]) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse 16. Aufl., S. 236.

[3]) Pharm. Zeitschr. für Russland **34**, 593.

genug, um die Arbeit trotzdem auch jetzt noch ausführlicher zu besprechen, da es leider nicht vorher möglich war, über dieselbe zu referiren.

Die Methode Kubli's zerfällt in zwei Proben: die Wasserprobe und die Kohlendioxydprobe.

Die Wasserprobe beruht darauf, dass die Sulfate der alkaloidischen Begleiter des Chinins in Wasser durchweg löslicher sind als das Chininsulfat selbst, wogegen die freien Alkaloidbasen dem Wasser gegenüber ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Wenn man nun aus einer bekannten Menge käuflichen Chininsulfates einen wässerigen Auszug herstellt und aus diesem die Alkaloidbasen durch ein Alkali frei macht, so gibt die Wassermenge, welche zum Wiederauflösen des ausgeschiedenen Alkaloids nöthig ist, einen Anhalt zur Beurtheilung des Grades der Verunreinigungen des zu prüfenden Chinins, sobald diejenige Wassermenge bekannt ist, welche chemisch reines Chinin unter den gleichen Bedingungen zur Wiederauflösung erfordert.

Zur Prüfung wendet der Verfasser 2 *g* Chininsulfat mit dem normalen Wassergehalt von 14,45 % an; ist das Salz, was häufig vorkommt, theilweise verwittert, so wird es bei 40—50° C getrocknet, so dass ein luftbeständiger Körper mit 4,6 % Wasser zurückbleibt, von welchem 1,793 *g* oder rund 1,80 *g* zur Untersuchung gelangen. Das Chininsulfat wird in einem tarirten Kölbchen mit 60 *g* Wasser übergossen, unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, darin fünf Minuten erhalten, während welcher Zeit das Salz sich vollständig klar löst[1]), dann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser auf ein Gesammtgewicht von 62 *g* gebracht.

Das Gefäss wird nun unter einem kalten Wasserstrahl unter beständigem Umschütteln auf 19—20° C abgekühlt, in ein Wasserbad von 20° C gebracht und hier unter jeweiligem Umschütteln und einmaligem kräftigen Durchschütteln — diese Manipulation ein paar Minuten vor dem Ende — eine halbe Stunde stehen gelassen. Man filtrirt jetzt durch ein trockenes Filter von schwedischem Filtrirpapier, dessen Durchmesser 9 *cm* beträgt. Von dem mehr als 50 *cc* betragenden Filtrate, dessen Temperatur bei 20° C. liegen muss, bringt man 5 *cc* in einen

---

1) Der Verfasser hat Chininmarken untersucht, die sich schon vor dem Kochen lösen, auch in diesem Falle muss das gelinde Kochen fünf Minuten dauern.

Glascylinder[1]), tröpfelt hierzu mittelst eines Tropfgläschens[2]), bei senkrechter Haltung, genau 5 Tropfen einer 10 procentigen Lösung von chemisch reinem Natriumcarbonat[3]), bewirkt durch zwei- bis dreimaliges sanftes Wenden[4]) des Glases die Vertheilung der entstandenen Trübung und lässt nun aus einer Bürette so lange destillirtes Wasser von genau 20° C. unter jeweiligem sanften Wenden des Cylinders hinzufliessen, bis die Opalescenz verschwindet. Dieser Versuch ist so oft zu wiederholen, bis man die richtige Wassermenge gefunden hat, die, wenn man sie auf einmal zufliessen lässt, nach dreimaligem, etwa 15 Secunden dauerndem, Wenden des Glases die Opalescenz vollständig zum Verschwinden bringt; auf die in der Flüssigkeit etwa noch vorhandenen Partikelchen wird keine Rücksicht genommen. Die Temperatur der Mischung darf, unmittelbar nach Hinzufügen des Wassers gemessen, nicht weniger als 20° und nicht mehr als 21° C. betragen. Von chemisch reinem Chininsulfat erfordern 5 *cc* der daraus hergestellten Lösung genau 10 *cc* destillirtes Wasser von 20° C. bis zur Endreaction. Bei der Prüfung des käuflichen Chinins kann man deshalb 10 *cc* Wasser auf einmal zufliessen lassen und nun, je nach der vorhandenen Trübung, grössere oder geringere Mengen Wasser zufügen bis zum Verschwinden der Opalescenz.

Um das Verhalten der im käuflichen Chininsulfat vorkommenden Nebenalkaloide bei der Wasserprobe zu studiren, stellte Kubli sich Gemische aus chemisch reinem Chininsulfat mit den Sulfaten von Cinchonidin, Hydrochinin, Cinchonin und Chinidin her.

Das Normal-Chinin oder chemisch reine Chinin, dessen der Verfasser sich bei seinen Versuchen bediente, wurde erhalten durch Ueberführen des chemisch reinen Chininsulfats des Handels in das Bisulfat, welches umkrystallisirt wurde. Aus der Lösung wurde das Chinin schliesslich mit Natriumcarbonat gefällt, in Weingeist gelöst, die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Weingeistes der Rückstand zur Krystallisation hingestellt.

---

[1]) Glascylinder mit eingeschliffenem Stopfen von 25—30 *cc* Inhalt; die Höhe soll etwa 8 *cm*, die lichte Weite etwa 2 *cm* betragen.

[2]) Die Tropfgläschen bestehen aus einem kurzen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohr mit Gummikappe; 24 Tropfen müssen 1 *cc* entsprechen.

[3]) Die Lösung soll 10% des wasserfreien Salzes enthalten.

[4]) Der Verfasser versteht unter einmaligem Wenden des Glases die Bewegung desselben von der senkrechten zur horizontalen Stellung und wieder zurück.

Das so gewonnene Chininsulfat gab auch in jedem anderen als dem in der Vorschrift angegebenen Verhältniss von überschüssiger Substanz zu kaltem Wasser eine Lösung, die den Titer 10 *cc* zeigte.

Der Verfasser hat eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt und besprochen. In der Tabelle auf Seite 382 finden sich die Resultate, aus denen hervorgeht, wie gross die Titerzunahme des Normalchinins für je 1 % Verunreinigung ist. Im Allgemeinen geht aus den Versuchen hervor, dass die oben genannten alkaloidischen Begleiter des Chinins, der Wasserprobe unterworfen, eine Titerzunahme bewirken; die Titerzunahme ist je nach dem vorhandenen Nebenalkaloide oder je nach der Zusammensetzung des verunreinigenden Gemenges eine verschiedene; doch bewirken die rechts drehenden Begleiter, namentlich das Chinidin, eine grössere Titerzunahme des Chinins als dessen linksdrehende Begleiter.

Bemerkenswerth ist, dass das Chinidin, welches als Sulfat und als freie Base mit dem Cinchonidin ein nahezu gleiches Löslichkeitsverhältniss hat, im Vergleich zu letzterem eine mehr als sechsfach grössere Titerzunahme im Normalchinin hervorruft, während das Cinchonin, das im Wasser am schwersten lösliche Nebenalkaloid der Chinarinde, eine dem Cinchonidin gegenüber weniger als das Doppelte betragende Titerzunahme im Normalchinin erzeugt. Dies Verhalten erklärt sich dadurch, dass die erwähnten Nebenalkaloide mit dem Chinin Doppelsalze von verschiedener Löslichkeit bilden. Am löslichsten scheint die Doppelverbindung Chinin-Chinidinsulfat zu sein, deshalb bedarf der durch Natriumcarbonat in derselben bewirkte Niederschlag am meisten Wasser zur Lösung.

Um in künstlichen Chiningemischen den Zustand der Doppelverbindung der beigemengten Sulfate der Nebenalkaloide mit dem schwefelsauren Chinin hervorzurufen und somit einheitliche Resultate für zusammen krystallisirte und künstliche Gemenge zu erhalten, genügt ein fünf Minuten dauerndes Kochen, weshalb man bei der Ausführung der Wasserprobe Kubli's diese Zeitdauer des Kochens einzuhalten hat.

In Bezug auf die Brauchbarkeit seiner Methode hebt der Verfasser hervor, dass sich bei Anwendung der Wasserprobe keines der Nebenalkaloide des Chinins dem Nachweise entzieht; jedes derselben ruft im chemisch-reinen Chininsulfat eine deutliche Titerzunahme hervor, mögen dieselben einzeln oder gemengt in diesem vorkommen.

Tabelle.

Nummer des Versuches	Gefundener Werth	Berechneter Werth	Für jedes Procent	Verunreinigung
1	0,40 *cc*	—	„ „	Cinchonidinsulfat.
2	0,60 „	—	„ „	Hydrochininsulfat.
3	2,60 „	—	„ „	Chinidinsulfat.
4	0,70 „	—	„ „	Cinchoninsulfat.
5	0,40 „	0,406 *cc*	„ „	eines Gemenges aus Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat im Verhältniss 97:3.
6	0,50 „	0,46 „	„ „	eines Gemenges aus Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat im Verhältniss 70:30.
7	1,50 „	1,50 „	„ „	eines Gemenges aus Chinidin- und Cinchonidinsulfat zu gleichen Theilen.
8	0,60 „	0,55 „	„ „	eines Gemenges aus Cinchonin- und Cinchonidinsulfat zu gleichen Theilen.
9	1,70 „	1,65 „	„ „	eines Gemenges aus Chinidin- und Cinchoninsulfat zu gleichen Theilen.
10	1,35—1,40	1,33 „	„ „	eines Gemenges aus Chinidin- und Cinchoninsulfat in dem Verhältniss 1:2.
11	0,60 „	0,49 „	„ „	eines Gemenges aus 10 % Cinchonin-, 30 % Hydrochininsulfat und 60 % Cinchonidinsulfat.
12	0,80 „	0,68 „	„ „	eines Gemenges aus 10 % Chinidin-, 30 % Hydrochininsulfat und 60 % Cinchonidinsulfat.
13	0,75 „	0,52 „	„ „	eines Gemenges aus je $2^1/_2$ % Chinidin- und Cinchoninsulfat, 30 % Hydrochininsulfat und 65 % Cinchonidinsulfat.
14	0,80—0,85	0,58 „	„ „	eines Gemenges aus je 5 % Chinidin- und Cinchoninsulfat, 30 % Hydrochininsulfat und 60 % Cinchonidinsulfat.
15	0,85 „	0,71 „	„ „	eines Gemenges aus je 10 % Chinidin- und Cinchoninsulfat, 30 % Hydrochininsulfat und 50 % Cinchonidinsulfat.
16	1,00 „	0,96 „	„ „	eines Gemenges aus je 20 % Chinidin- und Cinchoninsulfat und je 30 % Hydrochinin- und Cinchonidinsulfat.

Bei der Bemessung der Titerhöhe des officinellen Chininsulfats geht Kubli von der durch Kerner und Weller modificirten und vom deutschen Arzneibuche aufgenommenen Ammoniakprobe aus. Die Titerhöhe für das officinelle Chininsulfat wurde nach der Ammoniakprobe in der Weise ermittelt, dass Gemenge von Normalchinin und Cinchonidinsulfat der Probe unterworfen wurden. Legt man bei der Beurtheilung der Kubli'schen Wasserprobe die gleichen Bedingungen zu Grunde, so würde die dem deutschen Arzneibuche entsprechende Titerhöhe für das officinelle Chininsulfat 11,2 *cc* betragen. Nach der Ansicht des Verfassers ist diese Titerhöhe zu gering bemessen, weil das Handelschinin, ohne Ausnahme, bei procentisch gleicher Verunreinigung einen bedeutend höheren Titer zeigt als jenes künstliche Gemenge von Normalchinin und Cinchonidinsulfat.

Kubli hält es deshalb für rationeller, bei der Bemessung der Titerhöhe des officinellen Chininsulfats die thatsächliche Zusammensetzung der Verunreinigung des Handelschinins zu berücksichtigen, denn nach den Beobachtungen des Verfassers enthält das Handelschinin ausser Cinchonidin immer mehr oder weniger von den anderen Nebenalkaloiden, von denen die rechtsdrehenden Begleiter, schon in Spuren beigemengt, den Titer des Chinins sehr beeinflussen.

Aus den eingehenden Versuchen Kubli's geht weiter hervor, dass, wenn die rechtsdrehenden Begleiter nur einen Gehalt von 5 % der Gesammtverunreinigung des Chininsulfates ausmachen, der Titer sich um 0,75 *cc* für je 1 % der Verunreinigung erhöht. Steigt der Gehalt auf 10—20 % der Verunreinigung, so erhöht sich der Titer auf 0,80 bis 0,85 *cc*, um bei 40 % auf 1,00 *cc* zu steigen. Die Verunreinigungen des heutigen Handelschinins enthalten nicht mehr als 40 % der rechtsdrehenden Begleiter. Das Maximum, um welches der Titer des Handelschinins im Vergleich zum Normalchinin für 1 % Verunreinigung erhöht wird, beträgt demnach 1 *cc*, während das Minimum 0,70 *cc* ausmacht. Kubli schlägt deshalb vor, die Titerhöhe des officinellen Chininsulfats auf 12,00 *cc* festzustellen. Das Maximum der natürlichen Verunreinigung in einem Handelschinin mit diesem Titer würde kaum 3 %, das Minimum 2 % betragen.

Die Kubli'sche Wasserprobe sowohl, wie auch die officinelle Ammoniakprobe zeigen nur den Procentgehalt der Verunreinigung des Chininsulfats an, der indess je nach der qualitativen Znsammensetzung der Verunreinigung ein verschiedener sein kann, wenn sich auch diese

Schwankung bei der Wasserprobe, bei einer Titerhöhe von 12,00 *cc*, nur in sehr engen Grenzen bewegt.

Kubli hat deshalb nach einer Methode gesucht, die direct den Procentgehalt der Verunreinigung im Chininsulfat des Handels, ganz abgesehen von der qualitativen Zusammensetzung der Nebenalkaloide angibt. Die Probe, welche der Verfasser zu diesem Zwecke herangezogen hat, nennt er Kohlendioxydprobe. Durch Combinirung dieser Methode mit der Wasserprobe erfährt man zugleich die qualitative Zusammensetzung der Verunreinigung.

Die Kohlendioxydprobe beruht auf folgender interessanten Beobachtung. Wenn man aus einer, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, neutralen Chininsulfatlösung das Chinin durch Natriumcarbonat fällt, so löst sich das ausgeschiedene Alkaloid sehr leicht in einer Natriumbicarbonatlösung auf; leitet man nun in eine solche Lösung Kohlensäure ein, so scheidet sich das Chinin in prachtvollen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Dieselben stellen das neutrale Carbonat des Chinins dar; mit Säuren brausen sie stark auf, sie lösen sich leicht in Alkohol, nur sehr wenig in Wasser und zeigen eine schwach alkalische Reaction; die weingeistige, mit Wasser verdünnte Lösung fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia.

Die Gegenwart von Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin, einzeln oder gemengt, mindert, verzögert, oder, wenn die Menge des Nebenalkaloids eine gewisse Grenze übersteigt, verhindert auch ganz die Ausscheidung solcher Krystalle, während das Hydrochinin, wenn es allein im Chininsulfat vorkommt, einen solchen Einfluss kaum ausübt.

Die Ausführung der Probe erfordert zunächst ein chemisch reines Natriumbicarbonat. Zur Prüfung auf Natriumcarbonat löst man 2 *g* des sauren Salzes in 30 *cc* Wasser von 10° C. vorsichtig und fügt zu dieser Lösung 10 Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 500), die Flüssigkeit muss sowohl in durchfallendem als auch in auffallendem Lichte farblos bleiben. Von diesem Salze werden 6 *g* zu 100 *cc* gelöst; um eine Abspaltung von Kohlensäure zu vermeiden, darf das zum Lösen verwandte Wasser höchstens 10° C. warm sein. Während der Dauer des Versuches muss diese Lösung in kaltes Wasser, in dem immer einige Eisstücke schwimmen, gestellt werden, um sicher einen Verlust an Kohlensäure zu vermeiden. Man bringt nun 5 *cc* der bei der Wasserprobe erhaltenen Chininsulfatlösung in einen Glascylinder[1]), fällt das Chinin durch drei

[1]) Glascylinder wie oben beschrieben.

Tropfen der oben erwähnten Natriumcarbonatlösung und fügt nun 5 *cc* Natriumbicarbonatlösung hinzu. Jedes Chinin, auch das unreinste, soweit die Verunreinigung nur durch Nebenalkaloide des Chinins bedingt ist, löst sich in der Natriumbicarbonatlösung klar auf.

Der Cylinder mit der klaren Lösung von 15 ° C wird jetzt in ein Wasserbad von der gleichen Temperatur gebracht, alsdann wird gewaschene und durch Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure eingeleitet. Bevor man die Kohlensäure in die Lösung leitet, ist zunächst durch 30 Minuten langes Durchleiten die atmosphärische Luft aus dem Entwicklungsapparate zu verdrängen, da die Gegenwart von Luft die Ausscheidung des Chinins merkwürdiger Weise sehr verzögert. Der Kohlensäurestrom ist so zu reguliren, das etwa 80 bis 100 Blasen in der Minute in die Chininlösung eintreten. Das Einleiten von Kohlensäure in die Alkaloidlösung dauert 30 Minuten, während welcher Zeit die Temperatur des Wasserbades auf 15 ° C. zu erhalten ist. Man hat während dieser Zeit zu beobachten, wann die ersten unzweifelhaften Spuren einer Ausscheidung in der Chininlösung erfolgen, und welche Form die Flocken bei makroskopischer Betrachtung allmählich annehmen.

Wenn das Einleiten der Kohlensäure beendet ist, muss das Volumen des entstandenen Niederschlages bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird der Inhalt des Cylinders in einen graduirten Mischcylinder von 10 *cc* Inhalt[1]) gespült und hier bei gewöhnlicher Temperatur vollständig absitzen gelassen, während welcher Zeit sich bei den mehr als 1 % Verunreinigung enthaltenden Chininlösungen gewöhnlich noch ein weiterer Niederschlag bildet. Zum Abscheiden des Gesammtniederschlages sind ein bis zwei Stunden erforderlich, wobei die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird. Häufig kommt es vor, dass der Niederschlag sich nach oben hinaufzieht und zusammengeballt auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. In einem solchen Falle überlässt man das Ausgeschiedene der Ruhe bis zum anderen Tage, vertheilt es darauf durch ein- bis zweimaliges sanftes Wenden des Cylinders in der Flüssigkeit und stellt es abermals ruhig hin; in sehr kurzer Zeit hat sich der Niederschlag abgesetzt, so dass nach kaum einer Stunde die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. Der Niederschlag wird nun

[1]) Schmale graduirte Mischcylinder mit Fuss und eingeschliffenem Glasstopfen, getheilt in $^1/_{10}$ oder mindestens $^1/_5$ *cc*. Die Gefässlänge soll 11—12 *cm* betragen.

auf das geringste Volumen gebracht, indem man den Cylinder bei senkrechter Haltung auf einen nicht zu harten Gegenstand so lange aufstösst, bis der Niederschlag gegen das Licht gehalten eine gleichmässig undurchsichtige, der Innenwand und dem Boden des Cylinders vollkommen anliegende, weisse Säule bildet. Das Volumen der Säule muss constant sein, das heisst es darf durch ein weiteres, fünf Minuten dauerndes Aufstossen eine Volumverminderung nicht mehr stattfinden. Zuweilen kommt es vor, dass selbst nach längerem Aufstossen die Säule lichte Stellen zeigt und sich nicht vollkommen an die Wand des Cylinders anschliesst. In solchen Fällen rührt man den Niederschlag mittelst eines dünnen Glasstabes auf, indem man ihn nach einer Richtung etwa eine Minute lang schnell dreht, alsdann absitzen lässt, was jetzt sehr schnell geschieht, und nun bis zum constanten Volumen aufstösst.

Kubli hat auch hier, wie bei der Wasserprobe, eine sehr grosse Anzahl von Versuchen mit selbst hergestellten Gemischen von Normalchinin und dessen Nebenalkaloiden ausgeführt und ausführlich besprochen, ich muss mich jedoch darauf beschränken, die Hauptergebnisse dieser Versuche mitzutheilen, und betreffs der Einzelheiten auf das Original verweisen.

Die Hauptergebnisse seiner Studien fasst der Verfasser in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das Normalchinin, das heisst das chemisch reine Chininsulfat, der Kohlendioxydprobe unterworfen, ergibt einen aus zarten, zusammenhängenden Flocken bestehenden Niederschlag, dessen Volumen 1,4 bis 1,5 *cc* beträgt. Der Niederschlag zeigt, makroskopisch betrachtet, keine körnige Beschaffenheit. Die ersten deutlichen Spuren von Flocken sieht man gewöhnlich nach 4 bis 5 Minuten aus der Chininlösung sich ausscheiden.

2. Macht die Verunreinigung im Chininsulfat nur 0,5 % aus, so verhält sich ein solches Salz, so weit Versuche angestellt wurden, der Kohlendioxydprobe gegenüber qualitativ und quantitativ gleich dem Normalchinin. Eine Ausnahme hiervon macht ein schwefelsaures Chinin, dessen Verunreiniguug aus 0,5 % Cinchonidinsulfat allein besteht. Ein solches Salz gibt ein Chinincarbonat [1]), das qualitativ mit dem aus dem

[1]) Der Kürze halber bezeichnet der Verfasser den aus Normalchinin oder unreinem Chininsulfat nach der Kohlendioxydprobe erhaltenen Niederschlag als Chinincarbonat.

Normalchinin gewonnenen ein gleiches Verhalten zeigt; in Bezug auf das Volumen entspricht dasselbe dem aus einer 1 % Verunreinigung enthaltenden Chininsulfat.

3. Beträgt die Verunreinigung des Chininsulfats 1 %, so verursacht dies eine bedeutende Vermehrung des Niederschlags, dessen Volumen dann von 1,7 bis 2,2 *cc* beträgt. Hat die Verunreinigung die gewöhnliche Zusammensetzung des heutigen Handelschinins, das heisst besteht sie vorwiegend aus den linksdrehenden Begleitern des Chinins oder dem Cinchonidin oder Chinidin allein, dann beträgt das Volumen des Niederschlags fast immer 1,8 bis 2,0 *cc*. Qualitativ unterscheidet sich der Niederschlag dadurch von dem des Normalchinins, dass derselbe, makroskopisch betrachtet, zum Theil eine körnige Beschaffenheit hat. Der Uebergang der Flocken in den körnigen Zustand ist während des halbstündigen Einleitens von Kohlensäure gut zu verfolgen. Die ersten deutlichen Flocken scheiden sich gewöhnlich nach 5 Minuten aus; der körnige Zustand derselben tritt nach 12—15 Minuten ein, wird allmählich deutlicher, am deutlichsten nach 22 Minuten, um am Ende der Einwirkung von Kohlensäure weniger deutlich zu erscheinen. Eine Ausnahme hiervon machen die Chininsulfate, deren Verunreinigung aus 1 % Cinchonin-Cinchonidinsulfat oder 1 % Cinchonin-Chinidinsulfat zu gleichen Theilen besteht. Die aus denselben erhaltenen Niederschläge bleiben, makroskopisch betrachtet, amorph; sie nehmen gleich dem aus Normalchinin erhaltenen während der Dauer der Kohlensäure-Einwirkung keinerlei körnige Beschaffenheit an, unterscheiden sich aber von diesem durch ihr bedeutend grösseres Volumen.

4. Beträgt die Verunreinigung des Chininsulfats 2 %, so sinkt die Menge des Chinincarbonates gewöhnlich auf 1,4—1,6 *cc*, nimmt also ungefähr das Volumen ein, welches das aus dem Normalchinin gewonnene Chinincarbonat (1,4—1,5 *cc*) zeigt, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen meist vollständig gekörnten Zustand.

Die erste deutliche Ausscheidung der Flocken erfolgt nach 6 bis 7 Minuten; der gekörnte Zustand derselben tritt nach 14—17 Minuten ein; im weiteren Verlauf der Einwirkung der Kohlensäure werden dieselben runder und kleiner. Sollte der Fall eintreten, dass es zweifelhaft ist, ob man es mit chemisch reinem oder 2 % Verunreinigung enthaltendem Chininsulfat zu thun hat, so entscheidet die Wasserprobe.

5. Beträgt die Verunreinigung im Chininsulfat 3 %, so resultirt ein Chinincarbonat, dessen Volumen 1,0—1,3 *cc* ist, gewöhnlich

wird es 1,0—1,2 *cc* sein. Nach 7—8 Minuten sieht man die ersten deutlichen Spuren der Chinincarbonat-Flocken; ihr gekörnter Zustand tritt gewöhnlich nach 20 Minuten ein; die Körnchen runden sich immer mehr ab, werden kleiner, sandartig und erhalten dann, während des Auf- und Abbewegens in der Flüssigkeit, bei durchfallendem Licht ein glänzendes Aussehen.

6. Ein 4 % Verunreinigung enthaltendes Chininsulfat ergibt ein Chinincarbonat, dessen Volumen 0,8—1 *cc* beträgt; gewöhnlich beträgt die Menge 0,8 *cc*. Die ersten deutlichen Spuren der Ausscheidung sieht man gewöhnlich nach $8^1/_2$ Minuten. Der gekörnte Zustand derselben tritt nach 21—24 Minuten ein. Das übrige Verhalten ist wie bei 3 % Verunreinigung enthaltendem Chininsulfat.

7. Bei 5 % Verunreinigung enthaltendem Chininsulfat erhält man ein Chinincarbonat, dessen Volumen 0,5—0,7 *cc* beträgt; gewöhnlich nimmt es aber einen Raum von 0,5—0,6 *cc* ein. Nach 9—11 Minuten erfolgt in der Regel die erste flockige Ausscheidung, die nach 22—24 Minuten eine körnige Beschaffenheit annimmt. Im weiteren Verlauf runden sich die Körnchen auch hier noch mehr ab und werden etwas kleiner.

8. Beträgt die Verunreinigung des Chininsulfates 6—10 % und besteht dieselbe ausschliesslich oder vorherrschend aus den linksdrehenden Begleitern des Chinins, so erfolgen während der halbstündigen Einwirkung von Kohlensäure auf die Chininlösung nur Spuren einer Ausscheidung, und zwar beträgt dieselbe bei Lösungen aus 6,7 und 8 % Verunreinigung enthaltendem Chininsulfat in fast reichlichen oder nicht unbedeutenden Spuren, für aus 9 und 10 % Verunreinigung enthaltendem Chininsalz in unbedeutenden Spuren von winzigen Flöckchen. Am anderen Tage ist gewöhnlich der Boden und die Cylinderwandung mit grösseren Krystallen besetzt, und zwar von undeutlich sternförmiger, zweig-, anker- oder auch büschelförmiger Gestalt. Die ersten Spuren einer Ausscheidung erfolgen gewöhnlich in folgenden Zeiten:

Gehalt der Chininsulfatlösung an Verunreinigung.	Die ersten Spuren einer Ausscheidung treten auf nach:
6 %	14 Minuten
7 «	15—16 «
8 «	16 «
9 «	17—18 «
10 «	18—20 «

9. Wenn aus einer Chininlösung während eines halbstündigen Einleitens von Kohlensäure keine Spur eines Niederschlages erfolgt, so kann man sicher sein, dass das Salz mehr als 10 % Verunreinigung enthält. Auch beim Stehen bis zum anderen Tage werden sich aus einer solchen Lösung nur einzelne oder aber gar keine Krystalle ausscheiden.

Die Anforderungen, welche Kubli an das schwefelsaure Chinin als Medicinal-Präparat stellt, sind folgende:

1. Chemisch reines Chininsulfat ist ein solches Präparat, dessen Titer 10 *cc* und dessen Volumen an Chinincarbonat 1,4—1,5 *cc* beträgt; es darf gar keine körnige Beschaffenheit besitzen.

2. Das 1 % Verunreinigung enthaltende Chininsulfat sei ein solches Präparat, dessen Titer nicht mehr als 11 *cc* beträgt und dessen Chinincarbonat nur zum Theil oder garnicht gekörnt ist. Das Volumen an Chinincarbonat macht gewöhnlich 1,8—2,0 *cc* aus.

3. Das 2 % Verunreinigung enthaltende Chininsulfat zeige einen Titer von nicht mehr als 12 *cc*. Das Volumen an Chinincarbonat betrage nicht weniger als 1,4 *cc*. Dieses ist von körniger Beschaffenheit. Ein solches Präparat entspricht dem officinellen Chininsulfat des deutschen Arzneibuches III.

4. Die bezüglichen Titer der 3, 4 und 5 % Verunreinigung enthaltenden Chininsulfate dürfen nicht mehr als 13, 14, 15 *cc* betragen. Die Volumina an Chinincarbonat sollen nicht weniger als 1,0 *cc*, 0,8 *cc*, 0,5 *cc* ausmachen. Das Chinincarbonat ist von körniger Beschaffenheit.

O. Hesse[1]) unterzieht die Wasserprobe und die Kohlendioxydprobe Kubli's einer Kritik, in der er zu folgendem Resultate kommt: Die Kohlensäure- oder Kohlendioxydprobe gestattet keine genaue Controle der Resultate der Wasserprobe und diese selbst gibt zu Differenzen Veranlassung, die noch grösser sein können als die bisherigen, durch die officinellen Proben erhaltenen. Zwar nimmt die Wasserprobe weniger Zeit in Anspruch als zum Beispiel die modificirte Ammoniakprobe des deutschen Arzneibuches III, allein sie gestattet durchaus nicht, dass alle Verunreinigungen des Chininsulfats in Lösung bleiben, so dass sie nun bestimmt werden könnten.

M. Kubli[2]) erwidert auf die Kritik Hesse's, dass dieser bei Ausführung der Versuche die von Kubli angegebenen Versuchsbedingungen nicht genügend berücksichtigt hat.

---

1) Archiv der Pharmacie **234**, 195.

2) Archiv der Pharmacie **234**, 570.

M. Kubli[1]) hat seine Methode der Prüfung des Chininsulfats auch auf das salzsaure Chinin ausgedehnt. Zu diesem Zweck hat der Verfasser durch Vorversuche zunächst die Menge schwefelsauren Natrons festgestellt, welche zur Ueberführung des salzsauren in das schwefelsaure Chinin erforderlich ist, da nach den Beobachtungen des Verfassers schon ein sehr geringer Ueberschuss des Natriumsulfats einen Einfluss auf den Titer des zu prüfenden Chininhydrochlorids, möge derselbe nach der Ammoniak- oder Wasserprobe bestimmt werden, haben kann. Kubli hält deshalb die Prüfungsvorschriften der Pharmakopöe Russlands IV und des deutschen Arzneibuches III, welche auf 2 *g* Chininhydrochlorid 1 *g* zerriebenes, unverwittertes Natriumsulfat anwenden, für nicht genau genug, denn die wirkliche Menge des schwefelsauren Natrons kann bei einer solchen Fassung, ganz abgesehen von chemischen Verunreinigungen, schon durch eine geringe Schwankung im Wassergehalt eine verschiedene sein; ausserdem verliert das Salz auch beim Zerreiben leicht einen Theil seines Krystallwassers. Dieses Schwanken in der Menge des reinen Natriumsulfats tritt alsdann, wie der Verfasser bei vergleichenden Versuchen gefunden hat, in der sehr ungleichen procentischen Verunreinigung des officinellen Chininhydrochlorids in die Erscheinung. Kubli verlangt deshalb, dass die erforderliche Menge des Natriumsulfats behufs Ueberführung des Chininhydrochlorids in das Chininsulfat, in Form des chemisch reinen, wasserfreien Salzes vorgeschrieben werde. Die erforderliche Menge Natriumsulfat ermittelte der Verfasser durch Versuche an chemisch reinem Chininhydrochlorid, von welchem 1,80 *g* (entsprechend 2 *g* krystallisirtem Chininsulfat) angewandt wurden.

Das Normal-Chininhydrochlorid erhielt der Verfasser aus dem sogenannten chemisch reinen Chininhydrochlorid des Handels durch Lösen in der fünfzehnfachen Menge Wasser in der Wärme und Filtriren der warmen Lösung durch etwas Watte. Das Filtrat wurde an einem dunkeln Ort bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Nachdem sich etwa die Hälfte des Salzes ausgeschieden hatte, wurde dasselbe gesammelt, durch Drücken zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit und an der Luft getrocknet. 1,80 *g* des so erhaltenen Chininhydrochlorids erforderten 0,375 *g* chemisch reines entwässertes Natriumsulfat, um nach Kubli's Vorschrift eine Lösung

---

[1]) Pharm. Zeitschrift für Russland 35, 705.

zu geben, die den Titer von 10 *cc* zeigte. Das so dargestellte reine Chininhydrochlorid benutzte der Verfasser zur Herstellung von Gemischen mit den Nebenalkaloiden des Chinins, von welchen das Cinchonidin, das Hydrochinin, das Cinchonin und Chinidin als salzsaure Salze Verwendung fanden; diese Gemenge wurden sowohl der Wasserprobe als auch der Kohlendioxydprobe unterworfen, ausserdem hat der Verfasser noch eine Reihe käuflicher Präparate von salzsaurem Chinin in derselben Weise untersucht. Auf die hierbei erhaltenen Resultate kann ich jedoch nicht näher eingehen, sondern muss dieserhalb auf das Original verweisen.

Zum Schluss theilt der Verfasser die Fassung, welche die Vorschriften zu den beiden Proben für eine Pharmakopöe haben müssten, mit:

1. Wasserprobe:

1,8 *g* Chininsulfat, welches bei 40 bis 50° völlig verwittert ist, beziehungsweise 1,8 *g* lufttrocknes Chininhydrochlorid, und 0,375 *g* chemisch reinen wasserfreien schwefelsauren Natrons übergiesse man in einem tarirten Glaskölbchen mit 60 *g* Wasser, erhitze unter Umschwenken zum Sieden, erhalte darin 5 Minuten und bringe dann auf der Wage durch vorsichtigen Zusatz von Wasser auf das Gesammtgewicht von 62 *g*. Das Kölbchen verstopfe man jetzt und kühle unter einem kalten Wasserstrahl bei beständigem Schütteln auf 19—20° ab, setze darauf in ein Wasserbad von genau 20° und lasse hier unter häufigem Schütteln eine halbe Stunde stehen. Man filtrire jetzt durch ein trockenes Filter von schwedischem Filtrirpapier, dessen Durchmesser 9 *cm* beträgt, bringe 5 *cc* des 20° zeigenden Filtrates in einen trocknen Glascylinder von 25—30 *cc* Inhalt, tröpfle mittelst eines Tropfgläschens 3 Tropfen Natriumcarbonatlösung hinzu, bestehend aus einem Theil chemisch reinen wasserfreien Salzes und 10 Theilen destillirten Wassers, und mische dann allmählich Wasser von 20° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Wasser darf nicht mehr mehr als 12 *cc* (deutsches Arzneibuch III) betragen.

2. Kohlendioxydprobe.

Die Vorschrift zur Darstellung der Chininlösung ist dieselbe wie für die Wasserprobe.

In einen trockenen Glascylinder von 25—30 *cc* Inhalt bringe man 5 *cc* Chininlösung, tröpfle 3 Tropfen Natriumcarbonatlösung (siehe Wasser-

probe) hinzu, um das Chinin zu fällen, füge 5 *cc* einer frisch und kalt bereiteten Lösung von reinem Natriumbicarbonat (3 : 50) zu, woraufhin das gefällte Chinin sich wieder klar auflösen muss. Diese Lösung bringe man auf 15 °, setze darauf in ein Wasserbad von derselben Temperatur und leite nun in die Lösung 30 Minuten luftfreie und trockne Kohlensäure ein. Man erhalte: 1. eine reichliche, die ganze Flüssigkeit erfüllende Menge Chininsulfat, beziehungsweise Chininhydrochlorid (Pharmacop. Germ. III), 2. eine reichliche oder wenigstens sichtbare Menge (Pharmacop. Ross. IV), 3. mindestens deutliche Spuren (Pharmacop. German. II, Ross. III) eines krystallinischen Niederschlages von Chinincarbonat.

Auf Meinungsverschiedenheiten, die zwischen O. Hesse[1]), A. Weller[2]) und M. Kubli[3]) über den Werth und die Zuverlässigkeit der Kubli'schen Methode bestehen, kann ich hier nur hinweisen.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister und **K. Spiro.**

Bestimmung des Schwefels im Harn. E. Harnack und F. K. Kleine[4]) theilen ein Verfahren mit, welches bestimmt ist, festzustellen, wieviel Schwefel a) in präformirter einfacher Schwefelsäure, b) in gepaarter Schwefelsäure, c) in unterschwefliger Säure, d) in organischen schwefelhaltigen Verbindungen ausgeschieden wird. Von diesen 4 Werthen kann a, b, und ebenso der Gesammtschwefel, leicht nach bekannter Methode gefunden werden. Zur Ermittelung von c wurde a + c bestimmt und der bekannte Werth a in Abzug gebracht. Zur Ermittelung von d wurde der Gesammtschwefel bestimmt, und davon die Summe der vorher gefundenen Werthe a + b + c abgezogen. Zur Bestimmung von a + c halten Harnack und Kleine nachstehendes Verfahren für zweckentsprechend. Behufs Ueberführung der unterschwefligen Säure in schweflige Säure, deren Barytsalz zwar in Salzsäure, aber nicht in Essigsäure löslich ist, wird der Harn mit überschüssigem Chlorbaryum und circa 15—20 *cc* concentrirter Essigsäure auf dem Wasserbade 24 Stunden

---

[1]) Archiv der Pharmacie **235**, 114.
[2]) Pharmaceutische Zeitung 1897, Nr. 40.
[3]) Archiv der Pharmacie **235**, 619.
[4]) Zeitschrift f. Biologie, Bd. **37**, S. 417.

erwärmt, der ausgeschiedene Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure und heissem Wasser auf das sorgfältigste gewaschen und in bekannter Weise im Platintiegel verascht.

Bestimmung des Quecksilbers im Harn. Schuhmacher (II) und W. L. Jung[1]) fanden das von A. Jolles[2]) zur quantitativen Ermittelung des Quecksilbers im Harn angegobene Verfahren, wenn auch handlich, doch wenig genau. — Indem sie wie R. Winternitz[3]) die Amalgamirung mit langsamer Filtration vereinigten, gelangten sie zu einem Verfahren, das noch bei einem Gehalt von 1 *mg* Quecksilber in 1 *l* Harn verlässliche Zahlen liefert.

Ein Liter Harn wird in einem ungefähr 2 *l* fassenden Kaliglaskolben mit aufgesetztem Glaskühler auf dem Dampfbade unter Zusatz von 15—20 *g* Kaliumchlorat und ungefähr 100 *cc* starker Salzsäure erwärmt, bis die Flüssigkeit heller geworden ist, der Kolben wird dann vom Dampfbade genommen und 12 Stunden stehen gelassen. Dann erwärmt man wieder gelinde, setzt 100 *cc* klare Zinnchlorürlösung zu und filtrirt nach dem Abkühlen durch ein Asbestfilter. Der Niederschlag wird zuerst mit wenig Kalihydrat und etwas Wasser in einem 300 *cc* fassenden Kolben mit aufgesetztem Kühler erwärmt, dann (nach dem Abkühlen) mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und concentrirter Salzsäure versetzt. Die filtrirte Lösung wird neuerdings mit Zinnchlorür versetzt und durch ein Filtrirröhrchen (aus schwer schmelzbarem Jenenser Kaliglas) filtrirt, das mit Goldasbest gefüllt ist. (Der Goldasbest wird bereitet, indem feine Asbestfäden, die mit einer wenig freie Säure enthaltenden Goldchloridlösung benetzt sind, im Porzellantiegel getrocknet und im Wasserstoffstrom allmählich stark erhitzt werden). Das Filtrirasbeströhrchen wird nach dem Auswaschen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether im trockenen Luftstrome behandelt bis zur Gewichtsconstanz, sodann nach dem Wegglühen und vollständigen Vertreiben des Quecksilbers wieder zur Gewichtsconstanz gebracht; das vorhandene Quecksilber ergibt sich aus dem Unterschied der beiden Wägungen.

---

1) Archiv f. experim. Pathologie und Pharmakologie Bd. **42**, Heft 2—4, S. 138.

2) Diese Zeitschrift **35**, S. 636.

3) Diese Zeitschrift **28**, S. 753.

Zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn benutzt E. Salkowski[1]) die Extraction mit Aether, da dieser Oxalsäure in vollkommen ausreichendem Maasse, die Phosphorsäure aber, deren Anwesenheit die directe Bestimmung der Oxalsäure als Calciumsalz sehr ungenau macht, fast gar nicht löst. 500 *cc* Menschenharn werden auf $^1/_3$ eingedampft, mit 20 *cc* Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,12) versetzt und im Schütteltrichter dreimal mit je 200 bis 250 *cc* circa 5—10 % Alkohol enthaltenden Aethers gut ausgeschüttelt, die Aetherauszüge werden abgetrennt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Die nach Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, noch etwas Alkohol und Aether enthaltende Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Wasser bis auf 20 *cc* eingedampft und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit 1—2 *cc* 10 procentiger Chlorcalciumlösung versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Die entweder amorphe oder krystallinische (aus quadratischen Prismen mit pyramidalen Endflächen bestehende) Abscheidung von oxalsaurem Kalk wird in bekannter Weise zur Wägung gebracht. Für den Menschenharn ergab sich bei gemischter Kost ein Gehalt von 0,128 *g* Oxalsäure auf 100 *g* Stickstoff.

Ueber den Zucker aus dem Harn der Diabetiker hat F. Landolph[2]) auf Grund der Polarisations-, Reductions- und Gährungs-Erscheinungen Angaben gemacht, wonach im Diabetesharn wenigstens drei verschiedene Formen von Zucker vorkommen sollten. Nach den Untersuchungen von Le Goff[3]) und G. Patein und E. Dufau[4]) unterscheidet sich jedoch, entsprechend der herrschenden Vorstellung, der aus Diabetes-Harn rein dargestellte Zucker nicht von Traubenzucker.

Bestimmung des Phenols im Harn. Carl Neuberg[5]) macht darauf aufmerksam, dass der nach der Methode von Kossler und Penny[6]) abgeleitete Werth für die Phenolmenge in Folge der Anwesenheit von Kohlenhydraten ungenau werden kann, da diese bei der Destillation mit verdünnten Säuren Jod bindende Producte abspalten. Zur Vermeidung dieses Fehlers werden die nach Kossler und Penny

---

[1]) Centralbl. f. d. medicinischen Wissenschaften 1899, No. 16, S. 257.
[2]) Comptes rendus **127**, S. 765.
[3]) Ebenda, S. 817.
[4]) Ebenda **128**, S. 375.
[5]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **27**, 123.
[6]) Diese Zeitschrift **32**, 123.

abdestillirten und rectificirten Phenole zur Entfernung der Jod bindenden Producte mit Bleioxydhydrat und 5 *cc* concentrirter Bleiessiglösung, oder mit einer Auflösung von 1 *g* Aetznatron und 6 *g* Bleizucker, zuerst 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und dann 5 Minuten auf freier Flamme erwärmt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und, unter zweimaliger Ergänzung der Flüssigkeitsmenge durch Wasser, abdestillirt. Das Destillat wird in der von Kossler und Penny angegebenen Weise alkalisch gemacht, mit überschüssiger $^1/_{10}$Normal-Jodlösung versetzt und nach dem Ansäuern in der Kälte mit $^1/_{10}$Normal-Thiosulfatlösung zurücktitrirt.

Für die Darstellung und den Nachweis der Homogentisinsäure im Harn hat H. Huppert[1]) das folgende Verfahren angegeben, welches die Zersetzung der Säure vermeidet. Der auf ungefähr ein Sechstel eingedampfte Harn wird 5—6 mal mit dem $1^1/_2$—2 fachen Volumen Aether ausgeschüttelt, der Rückstand des ätherischen Extractes in Wasser gelöst, die siedende Lösung reichlich mit Bleiessig versetzt, und der entstandene dunkel gefärbte Niederschlag sogleich durch ein Faltenfilter filtrirt. Die am andern Tage ausgeschiedene Krystallmasse wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Schwefelwasserstoff unter siedendem Wasser zerlegt, das Filtrat nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs im Vacuum bei 55—60° neuerlich mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag wieder zerlegt, und das Verfahren so oft wiederholt, bis das homogentisinsaure Blei farblos oder nahezu farblos erhalten wird. Die nach Zerlegung des gereinigten Bleisalzes sich ergebende Lösung, aus welcher die Säure krystallisiren soll, concentrirt man zunächst durch Destillation im Vacuum und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Flüssigkeiten, welche beim Fällen der rohen Säure mit Bleiessig übrig bleiben, werden mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat wird im Vacuum concentrirt, der concentrirte, aber noch dünnflüssige Rückstand mit Bleizucker zu einer rahmartigen Masse verrieben, und diese auf dem Saugfilter zuerst mit einer gesättigten Bleizuckerlösung, dann mit Wasser ausgewaschen. Der Trichterinhalt wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und in angegebener Weise eingeengt. Die Lösung in heissem Wasser gibt dann mit Bleiessig noch einen reichlichen Nieder-

---

1) Deutsches Archiv f. klinische Medicin Bd. **64**, Festschrift zur Feier des 100jährigen Bestehens der medic. Klinik zu Leipzig S. 129; vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 524.

schlag von homogentisinsaurem Blei, im Filtrat ist die Uroleucinsäure aufzusuchen.

Die bekannte, schnell wieder verschwindende dunkelgrüne Färbung der Homogentisinsäure mit Eisenchlorid tritt weit beständiger auf, wenn man die feste Säure oder das Bleisalz derselben oberflächlich mit Lauge benetzt; während sich die an der Luft befindlichen Stoffe lösen, umgeben sie sich mit einem dunkelgrünen Hof, der so lange besteht, als noch feste Substanz vorhanden ist. Die grüne Färbung geht allmählich in eine braune über, die statt der grünen sogleich auftritt, wenn die Stücke ganz unter Wasser von der Luft abgeschlossen sind. Auch eine methylalkoholische Lösung der Säure nimmt in dünner Schicht mit Natriummethylalkoholat in Berührung eine blaue Färbung an, wie denn auch die amorphen Flocken, welche auf Zusatz von Bleiessig zu einer heissen Lösung der rohen Homogentisinsäure entstehen, öfters nicht, wie die Lösung, braun, sondern vorübergehend grünblau sind.

Zur Bestimmung des Harnstoffs in den Geweben benutzt R. Gottlieb[1]) nach gemeinsam mit weiland Professor W. v. Schröder angestellten Versuchen die Fällbarkeit einer alkoholischen Harnstofflösung durch eine gesättigte ätherische Oxalsäurelösung.

Der nach dem Verfahren von v. Schröder[2]) isolirte Harnstoff wird zur Bestimmung in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr ätherischer Oxalsäurelösung versetzt, als zur Fällung ausreicht. Zur Vertreibung des Alkohols wird Niederschlag und Mutterlauge in der Hitze zur Trockene gebracht, und der Rückstand auf einem Filter von der überschüssigen Oxalsäure durch Waschen mit Alkohol und wasserfreiem Aether befreit; der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, und die Quantität des gewonnenen oxalsauren Harnstoffs durch Titration der Oxalsäure mittelst Barytwassers bestimmt: 1 *cc* $^1/_{20}$ Normalbarytlösung zeigt 3 *mg* Harnstoff an. Zur Erzielung genauer Werthe ist auf sorgfältiges Wegwaschen der überschüssigen Oxalsäure Gewicht zu legen. Es genügen 60—100 *cc* Aether; der durch die Löslichkeit entstehende Fehler kann durch eine entsprechende Correctur (10 *cc* = 0,1 *mg* Harnstoff) beseitigt werden.

Zur Bestimmung der Harnsäure schlägt E. Mallet[3]) vor, die Fällung als Kupfersalz mit der Chamäleontitration in der Art zu ver-

1) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 238.
2) Diese Zeitschrift **22**, 136.
3) Ann. Chim. anal. appl. **4**, 82.

knüpfen, dass 100 *cc* Harn mit 10 *cc* einer 16 procentigen Lösung wasserfreier Soda versetzt werden, und in 82 *cc* des Filtrats die Harnsäure als Kupfersalz ausgefällt wird. Der alkalifrei gewaschene Niederschlag wird in 500 *cc* Wasser mit 5 *cc* reiner Schwefelsäure gelöst und nach Haycraft mit $^1/_{10}$Normal-Chamäleonlösung bis zur bleibenden Röthung titrirt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung entspricht direct Centigrammen Harnsäure im Liter Harn[1]).

Für die Bestimmung des Harnindicans macht F. Obermayer[2]) gegenüber E. Wang[3]) darauf aufmerksam, dass es nöthig ist, den indigohaltigen Chloroformrückstand mit 45 procentigem Alkohol zu reinigen, einmal, weil ausser Indigo noch andere Farbstoffe in das Chloroform übergehen, sodann, um statt einer bisweilen stark getrübten missfarbigen Flüssigkeit eine schön blaue, klare Lösung zu erhalten. Nach neueren Untersuchungen von Wang[4]) ist aber auch dieses Auswaschen mit Alkohol nicht ausreichend, vielmehr eine Mischung von Aether, Alkohol (von 95 $^0/_0$) und Wasser zu gleichen Volumtheilen anzuwenden.

Zur Bestimmung des Eisens im Blutserum hat A. Jolles[5]) eine Methode ausgearbeitet, welche die vom Autor früher beschriebene Bestimmungsmethode des Eisens im Gesammtblute[6]) mittelst des Ferrometers auch auf das Blutserum ausdehnt. Mittelst einer Capillarpipette werden 0,1 *cc* = 100 *mg* Blut abgemessen, dieselben sodann in einem Capillarröhrchen, welches bis zur Marke, das ist bis 4 *cc*, mit einer einprocentigen Kochsalzlösung gefüllt ist, centrifugirt. Das abgegossene Serum wird verascht, das Eisenoxyd der Asche mit 0,1 *g* sauren schwefelsauren Kaliums geschmolzen, die Schmelze in circa 5 *cc* destillirten Wassers gelöst und die Lösung in den einen Cylinder des Ferrometers gebracht, während als Vergleichsflüssigkeit eine verdünntere Lösung als bei der Bestimmung des Gesammtblutes dient, nämlich 2 *cc* Wasser, die genau 0,01 *mg* Eisen und 0,1 *g* geglühtes saures schwefelsaures Kalium enthalten. Als Vorzüge des Verfahrens hebt Jolles die rasche Durchführbarkeit bei genügender Genauigkeit hervor.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 726.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 426.
3) Diese Zeitschrift **38**, 65.
4) Zeitschrift f. physiol. Chemie **27**, 135.
5) Wiener klin. Rundschau 1899, No. 14 u. 16.
6) Diese Zeitschrift **36**, 547.

Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde bei 100° getrocknet, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wieder alkalisch gemacht und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Mit dem Eindampfrückstand der vereinigten Chloroformauszüge wurde die Reaction angestellt. Es konnten so höchstens 0,02 *mg* Strychnin nachgewiesen werden.

Ueber den Nachweis von Strychnin in Leichen nach längerer Zeit theilen W. A. Noyes[1]) und Ed. Späth[2]) Erfahrungen mit.

Ersterer hat dieses Gift in einer Kindesleiche, die schon 308 Tage in der Erde gelegen, und letzterer in 3 Hundecadavern, von denen 2 nach 2 Monaten ausgegraben waren, der dritte erst nach 6 Monaten exhumirt war, deutlich constatirt. Sie arbeiteten beide nach der Stas-Otto-schen Methode und erhielten die für Strychnin besonders charakteristische Reaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Noyes beobachtete, dass beim Concentriren des mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol erhaltenen Auszugs eine wässrige Flüssigkeit und ein öliger Rückstand blieb. Diese ölige Flüssigkeit, welche man nach gewöhnlicher Auffassung für nahezu frei von Alkaloiden zu halten geneigt sein könnte, enthielt die wesentlich grössere Menge von Strychnin, wie der Verfasser durch Behandlung mit Ligroin und verdünnter Schwefelsäuren achweisen konnte. Zur Entfernung unlöslicher Substanzen saugte er Ligroin und Schwefelsäure zusammen ab und trennte diese in einem Scheidetrichter.

In der so erhaltenen sauren Lösung konnte er das Strychnin nachweisen.

Für den Nachweis des Atropins in Leichen empfiehlt P. Soltsien[3]) speciell auch die Untersuchung des Harns. Als Beleg führt er einen Fall an, in welchem zwar in allen ihm zur Verfügung stehenden Leichentheilen die allgemeinen Alkaloidreactionen erhalten wurden, aber nur mit der aus dem Harn stammenden geringen Alkaloidmenge der positive Nachweis des Atropins gelang. Da die Quantität zur Anstellung anderer Reactionen zu gering war, so wurde die für Atropin typische, mydriatische Wirkung herangezogen. Dieselbe war so stark, dass sie bei einem jungen Mann von 18 Jahren eine dreimal 24 Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille bewirkte.

---

[1]) Journal of the american chemical Society **16**, 108.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 225 (1895).

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 115.

Beiträge zur Harnanalyse.

(I. Mittheilung.)

Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalien.

Von

Richard Přibram und Georg Gregor.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.)

Die Bedeutung einer genauen quantitativen Bestimmung der im Harn vorkommenden Alkalien ist schon von verschiedenen Forschern gewürdigt worden, und in neuester Zeit ist in Folge der Studien über die intermittirende Albuminurie der Adolescenten [1]) diese Frage wieder in den Vordergrund des Interesses getreten. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen ist der eine von uns veranlasst worden, einige ergänzende Bestimmungen der im Harn ausgeschiedenen Alkalien vorzunehmen, und musste bald zu der Ueberzeugung gelangen, dass die gewöhnlich angewandten Methoden den Bedürfnissen des Klinikers nicht in vollem Maasse Rechnung tragen.

Während der Chemiker bei Anwendung einer Methode in erster Linie auf die höchst erreichbare Genauigkeit Rücksicht nimmt, verlangt der Kliniker im Hinblick auf die vielfachen Versuchsreihen, welche er durchzuführen hat, nicht nur Genauigkeit, sondern möglichst rasche und leichte Durchführbarkeit des anzuwendenden Verfahrens.

Eine vergleichende Untersuchung der in den verschiedenen Lehrbüchern der Harnanalyse vorgeschlagenen Methoden für die quantitative Bestimmung der Alkalien im Harne hat ergeben, dass dieselben den

[1]) Neue Beiträge zur Kenntniss der intermittirenden Albuminurie der Adolescenten von Alfred Přibram. Verhandlungen des 17. Congresses für innere Medicin 1899.

Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde bei 100° getrocknet, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wieder alkalisch gemacht und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Mit dem Eindampfrückstand der vereinigten Chloroformauszüge wurde die Reaction angestellt. Es konnten so höchstens 0,02 *mg* Strychnin nachgewiesen werden.

Ueber den Nachweis von Strychnin in Leichen nach längerer Zeit theilen W. A. Noyes[1]) und Ed. Späth[2]) Erfahrungen mit.

Ersterer hat dieses Gift in einer Kindesleiche, die schon 308 Tage in der Erde gelegen, und letzterer in 3 Hundecadavern, von denen 2 nach 2 Monaten ausgegraben waren, der dritte erst nach 6 Monaten exhumirt war, deutlich constatirt. Sie arbeiteten beide nach der Stas-Otto-schen Methode und erhielten die für Strychnin besonders charakteristische Reaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Noyes beobachtete, dass beim Concentriren des mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol erhaltenen Auszugs eine wässrige Flüssigkeit und ein öliger Rückstand blieb. Diese ölige Flüssigkeit, welche man nach gewöhnlicher Auffassung für nahezu frei von Alkaloiden zu halten geneigt sein könnte, enthielt die wesentlich grössere Menge von Strychnin, wie der Verfasser durch Behandlung mit Ligroin und verdünnter Schwefelsäuren achweisen konnte. Zur Entfernung unlöslicher Substanzen saugte er Ligroin und Schwefelsäure zusammen ab und trennte diese in einem Scheidetrichter.

In der so erhaltenen sauren Lösung konnte er das Strychnin nachweisen.

Für den Nachweis des Atropins in Leichen empfiehlt P. Soltsien[3]) speciell auch die Untersuchung des Harns. Als Beleg führt er einen Fall an, in welchem zwar in allen ihm zur Verfügung stehenden Leichentheilen die allgemeinen Alkaloidreactionen erhalten wurden, aber nur mit der aus dem Harn stammenden geringen Alkaloidmenge der positive Nachweis des Atropins gelang. Da die Quantität zur Anstellung anderer Reactionen zu gering war, so wurde die für Atropin typische, mydriatische Wirkung herangezogen. Dieselbe war so stark, dass sie bei einem jungen Mann von 18 Jahren eine dreimal 24 Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille bewirkte.

---

1) Journal of the american chemical Society **16**, 108.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 225 (1895).

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 115.

Beiträge zur Harnanalyse.

(I. Mittheilung.)

Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalien.

Von

Richard Přibram und Georg Gregor.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.)

Die Bedeutung einer genauen quantitativen Bestimmung der im Harn vorkommenden Alkalien ist schon von verschiedenen Forschern gewürdigt worden, und in neuester Zeit ist in Folge der Studien über die intermittirende Albuminurie der Adolescenten [1]) diese Frage wieder in den Vordergrund des Interesses getreten. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen ist der eine von uns veranlasst worden, einige ergänzende Bestimmungen der im Harn ausgeschiedenen Alkalien vorzunehmen, und musste bald zu der Ueberzeugung gelangen, dass die gewöhnlich angewandten Methoden den Bedürfnissen des Klinikers nicht in vollem Maasse Rechnung tragen.

Während der Chemiker bei Anwendung einer Methode in erster Linie auf die höchst erreichbare Genauigkeit Rücksicht nimmt, verlangt der Kliniker im Hinblick auf die vielfachen Versuchsreihen, welche er durchzuführen hat, nicht nur Genauigkeit, sondern möglichst rasche und leichte Durchführbarkeit des anzuwendenden Verfahrens.

Eine vergleichende Untersuchung der in den verschiedenen Lehrbüchern der Harnanalyse vorgeschlagenen Methoden für die quantitative Bestimmung der Alkalien im Harne hat ergeben, dass dieselben den

---

[1]) Neue Beiträge zur Kenntniss der intermittirenden Albuminurie der Adolescenten von Alfred Pribram. Verhandlungen des 17. Congresses für innere Medicin 1899.

beiden angeführten Bedingungen nicht gleichzeitig zu entsprechen vermögen, und uns dazu geführt, einen neuen Weg einzuschlagen, bei welchem ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Zeit für die Durchführung der Analyse abgekürzt werden kann. Bevor wir die Resultate unserer diesbezüglichen Studien besprechen, möge einer eingehenden kritischen Untersuchung, welche Kretschy[1]) über die Methoden der Alkalienbestimmung veröffentlicht hat, gedacht werden.

Kretschy behandelt die Frage, inwieweit die indirecten Methoden der Alkalienbestimmung sich gegenseitig zu controliren vermögen, oder zur Controle der directen Methoden verwendet werden können, und gelangt zu dem Schlusse, dass, wenn die Alkalien nach Abscheidung aller übrigen vorhandenen Körper in die Form der Chloride übergeführt werden, der Umstand, ob das Kali und Natron direct oder indirect bestimmt wird, in Bezug auf die Genauigkeit keinen Unterschied bedingt. Die Sulfatmethode hält er für unzuverlässig. Infolge dessen hat man bei der Bestimmung der Alkalien im Harne von der Ueberführung der Chloride in Sulfate, so nahe dieselbe liegen würde, Abstand genommen, und nur Zuelzer[2]) empfiehlt eine indirecte Bestimmung von Kali und Natron in der Weise, dass man 20—30 *cc* Harn mit Barytwasser versetzt, durch einen Kohlensäurestrom den überschüssigen Baryt fällt, eindampft, mit heissem Wasser aufnimmt und in eine gewogene Platinschale filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, eingedampft, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, eingedampft, geglüht und gewogen. Nachdem dadurch die Summe der Alkalisulfate festgestellt ist, löst man sie in kochendem Wasser, bestimmt die Schwefelsäure als Baryumsalz und berechnet aus beiden Bestimmungen die Menge von Natrium und Kalium.

Alle übrigen in den Lehrbüchern der Harnanalyse angeführten Methoden legen die Bestimmung der Alkalien in Form von Chloriden zu Grunde, so die Methoden von Neubauer, Lehmann, Bunge, Salkowski-Munk und Heintz.

Nach letzterem erfährt man übrigens nicht die Gesammtmenge der Alkalien, sondern es handelt sich hierbei nur um die Bestimmung des Kaliums.

---

1) Diese Zeitschrift **15**, 37.

2) Loebisch, Harnanalyse 3. Auflage.

1. Methode von Neubauer.[1])

Nach diesem Verfahren wird eine bestimmte Harnmenge mit einem gleichen Volumen alkalischer Barytlösung (2 Volumen kalt gesättigten Barytwassers, 1 Volumen gesättigter Chlorbaryumlösung) gemischt und dann filtrirt. In zwei Volumen des Filtrates soll nun dieselbe Menge von Alkalien enthalten sein, wie in einem Volumen des ursprünglichen Harns. Dies soll aber nach den Erfahrungen von Lehmann[2]) durchaus nicht zutreffen. Die Eigenschaft des schwefelsauren Baryts, bisweilen recht erhebliche Mengen an Alkalien mit niederzureissen, zeigt sich nach demselben auch bei Harn. Lehmann schreibt den Verlust an Alkalien, welchen er stets nach Neubauer's Methode erhielt, diesem Umstande zu.

Das Filtrat wird eingedampft, verkohlt, und der grösste Theil der Kohle verbrannt, hierauf werden die Alkalien in bekannter Weise als Chloride zur Wägung gebracht. Auch dabei ist man nach Lehmann vielfach der Gefahr ausgesetzt, Verluste an Alkalien zu erleiden. Erhitzt man zu stark, so verflüchtigen sich die Alkalien; wendet man zum Verbrennen salpetersaures Ammon an, so können durch Umherspritzen Verluste entstehen.

Derselbe hat deshalb ein anderes Verfahren empfohlen.

2. Methode von Lehmann.[3])

Je nach dem specifischen Gewicht des Harns werden 50—100 *cc* desselben nach Zusatz von 3—4 *g* Ammoniumsulfat in einer Platinschale zur Trockene gebracht und hierauf verascht. Ueber das Veraschen sagt Lehmann: »Diese Operation ist durchaus nicht so ängstlich zu betreiben, wie bei der Veraschung des Harns allein. Obgleich schon geringe Hitze genügt, eine fast weisse Asche zu erzeugen, so erlaubt doch der Umstand, dass die schwefelsauren Alkalien selbst bei starker Glühhitze nicht flüchtig sind, sehr wohl ein stärkeres Erhitzen, ohne dass man einen Verlust an Alkalien zu befürchten braucht. Ich habe abgewogene Mengen von Chlornatrium und Chlorkalium mit über-

---

[1]) Neubauer und Vogel: Anleitung zur Analyse des Harns, bearbeitet von Huppert, VIII. Aufl. 1881. In der neuen X. Auflage von Huppert ist diese Methode, die sich nicht bewährte, nicht mehr enthalten.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 8, 508.

[3]) l. c.

schüssiger Ammoniumsulfatlösung eingedampft und nach scharfem Trocknen ziemlich stark erhitzt, ohne auch nur den geringsten Verlust an Alkalien zu erleiden. In fast allen Fällen wird man schliesslich eine weisse Asche erhalten; ist dieselbe grau gefärbt, so befeuchtet man sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure, raucht die überschüssige Schwefelsäure ab und glüht wiederum.«

Die Asche löst man in heisser verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht das Filter chlorfrei, fällt die Lösung in der Siedehitze mit Baryumchlorid und versetzt schliesslich mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Die Alkalien bleiben als Chloride in Lösung; man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus und bringt das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockene. Nun glüht man zum Verjagen des Salmiaks und wägt.

Von Kretzschmar[1]) ist folgende Modification vorgeschlagen worden. Er verdampft die mit Chlorbaryum und nachher mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällte Lösung sammt dem Niederschlage zur Trockene und trocknet bei 110° C. Der Trockenrückstand wird unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und nach dem Nachwaschen des Filters wie früher zur Trockene gebracht.

Was den Zusatz von Ammoniumsulfat anbelangt, so können wir nach den von uns durchgeführten Untersuchungen, denselben nicht empfehlen. Ist es schon im Allgemeinen keine Annehmlichkeit, eine Menge von Ammonsalzen verjagen zu müssen, so gestaltet sich dieser Vorgang in einem Harn zu einer besonders lästigen Operation.

Während des Glühens bilden sich förmliche Krater in dem zu veraschenden Harnrückstand, die zu stossweisem Entweichen von Ammonsalzdämpfen Veranlassung geben; es kann leicht ein, vielleicht nicht einmal wahrnehmbares, Verspritzen trotz grösster Vorsicht stattfinden, und schliesslich gelangt man nach einer Arbeit, die mindestens $1^1/_2$—2 Stunden dauert, zu einer Asche, die gewöhnlich noch immer nicht weiss ist. Jetzt erst muss mit Schwefelsäure abgeraucht werden, um die letzten Spuren von Kohle zu beseitigen, was nicht immer gelingt.

Wir haben, um diesen Uebelstand zu beseitigen, den Harn gleich mit Schwefelsäure versetzt, dann eingedampft, die überschüssige Schwefel-

---

[1]) Die Zeitschrift **28**, 95.

säure abgeraucht und hierauf geglüht. Oft wurde schon nach dem ersten Glühen eine weisse Asche erhalten, nur bei sehr concentrirten und stark gefärbten Harnen musste mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals abgeraucht und geglüht werden. Wir gelangten auf diese Weise in $^1/_2$ höchstens 1 Stunde zum Ziele. Ein Verspritzen ist bei sorgfältiger Arbeit leicht zu vermeiden.

Die weitere Bestimmung erfolgte nach dem Lehmann-Kretzschmar'schen Verfahren. Man erhält so die Gesammtmenge der Alkalichloride, denen aber in der Regel noch etwas Magnesiumchlorid beigemengt ist, wodurch der erhaltene Werth in ungebührlicher Weise erhöht wird. Um diesen Fehler zu eliminiren, empfiehlt Kretschy[1]) eine indirecte Bestimmung in der Weise vorzunehmen, dass man die Menge des vorhandenen Chlors mit Hülfe von Silbernitrat ermittelt, vorher aber die Chloride in einem bedeckten Platintiegel eine Stunde oder länger der dunklen Rothgluth aussetzt, wobei das Magnesiumchlorid in Magnesiumoxyd verwandelt wird. Bei der directen Bestimmung hat die Gegenwart von Magnesiumchlorid selbstverständlich auf die Ermittelung des Kaliums keinen Einfluss. Handelt es sich aber gleichzeitig um die Feststellung des Gehaltes an Natrium, dann muss man die indirecte Bestimmung neben der directen ausführen und die eine zur Controle und Correctur der anderen benutzen. In diesem Falle verascht man eine etwas grössere Menge Harn, wägt die Lösung der Gesammtchloride und verwendet für beide Arten der Bestimmung (directe und indirecte) abgewogene Mengen.

Allerdings hat Kretschy nur mit reinen Alkalilösungen gearbeitet und es muss besonderen Versuchen, welche demnächst durchgeführt werden sollen, vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob und in wie weit sich dieses Verfahren auch bei Untersuchung des Harns verwenden lässt.

Vergleicht man die bei genauer Einhaltung des Lehmann'schen Verfahrens (Veraschen mit Ammoniumsulfat) erhaltenen Werthe mit den von uns beim Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltenen, so sieht man, dass erstere etwas kleiner sind, was durch die schwierige Veraschung bei Anwendung von Ammoniumsulfat und das dabei leicht stattfindende Verspritzen seine Erklärung finden dürfte.

---

[1]) l. c. S. 57.; vergl. auch Huppert, Analyse des Harns, 10. Aufl., S. 740.

Wir fanden in demselben Harn:

	Gesammtchloride:	Kaliumchlorid:
Nach Lehmann unter Zusatz von Ammoniumsulfat eingedampft	0,728 %	0,3624 %
Ohne Ammoniumsulfat mit Schwefelsäure eingedampft . . .	0,766 %	0,3876 %

Die von Kretzschmar angegebene Modification ist sehr empfehlenswerth. Durch das Eintrocknen des voluminösen Barytniederschlages wird derselbe compact und ist in viel kürzerer Zeit chlorfrei zu waschen als der voluminöse. Die Zeitdauer des Eindampfens wird dadurch wieder eingebracht.

3. Methode von Bunge. [1])

Nach diesem Verfahren wird eine abgemessene Menge Harn mit Barytwasser versetzt und entweder mit diesem sofort eingedampft und verkohlt, oder es wird erst der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt. Die Kohle wird mit heissem Wasser ausgezogen, dieser Auszug wieder eingedampft und abermals in heissem Wasser aufgenommen, wieder filtrirt (es scheiden sich noch Erdalkalien ab), mit Salzsäure angesäuert, in einer gewogenen Platinschale verdampft und schwach geglüht. Diese Methode, die, wie aus den weiter unten angegebenen Zahlen ersichtlich ist, ganz brauchbare Resultate gibt, ist recht umständlich und kann bei dem öfteren Eindampfen, Aufnehmen in Wasser, filtriren, Nachwaschen etc. leicht — namentlich in der Hand eines nicht geübten Analytikers — zu Verlusten führen. Die Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure ist dem directen Eindampfen des Harns mit dem Barytüberschuss vorzuziehen.

4. Methode von Salkowski-Munk.[2])

Dieselbe ist der vorigen ähnlich, ohne dass sie übrigens rascher zum Ziele führt.

Eine bestimmte Harnmenge wird mit Barytwasser und Baryumchloridlösung gefällt, und ein aliquoter Theil des Filtrates verdampft und verkohlt. Die Kohle wird mit heissem Wasser unter Salzsäurezusatz ausgelaugt, mit Ammoniak versetzt, mit Ammoniumcarbonat

---

[1]) Zeitschrift f. Biologie **9**, 139.

[2]) Virchow's Archiv f. pathol. Anat. **53**, 210 und **131** Suppl. 22.

gefällt, hieranf filtrirt, der Niederschlag nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser eingedampft und schwach geglüht. Der Rückstand wird abermals in Wasser aufgenommen, nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt, dieses Filtrat wird nach Salzsäurezusatz in gewogener Platinschale zur Trockene gebracht und gibt, schwach geglüht, die Gesammtalkalichloride.

5. Methode von Heintz.[1])

Dieses Verfahren, bei dem man, wie erwähnt, nicht die Gesammtmenge der Alkalichloride erfährt, wird in der von Huppert[2]) herausgegebenen »Anleitung zur Analyse des Harns«, wie folgt beschrieben: Man versetzt 20—30 *cc* klaren Harns mit Platinchlorid und dem dreifachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen Aether und 4 Volumen absolutem Alkohol, lässt die Mischung 24 Stunden bedeckt stehen, sammelt den Niederschlag auf einem aschefreien Filter, wäscht ihn mit Aetheralkohol aus und trocknet ihn sammt Filter. Das Filter wird dann zusammengefaltet, in einem bedeckten Porzellantiegel in möglichst geringer Hitze verbrannt, der Glührückstand gewogen, dann nach Munk mit heissem Wasser völlig chlorfrei gewaschen, abermals geglüht und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ist gleich dem Gewichte des vorhandenen Chlorkaliums.

6. Vergleichende Bestimmungen.

Bei der vergleichenden Untersuchung, welche wir zur Prüfung der einzelnen Methoden durchgeführt haben, wurden die in jedem Falle abgeschiedenen Alkalichloride[3]) in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Platinchlorid versetzt, diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit einer Mischung von Aether und Alkohol (1:4 Volumen) versetzt. Nach vollständigem Absetzen des ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorids wurde dasselbe auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Aetheralkohol vollständig gewaschen und bis zur

---

[1]) Heintz, Poggendorff's Annalen **66**, 133. J. Munk, Virchow's Archiv **69**, 364.

[2]) Huppert, Anleitung zur qualit. und quantit. Analyse des Harns. 10. Auflg. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1898.

[3]) Bei dem Verfahren nach Heintz wird bekanntlich der Harn direct mit Platinchlorid gefällt.

Gewichtsconstanz getrocknet. Die für 100 *cc* Harn nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe gibt die folgende Tabelle.

Versuchs-No.	Lehmann		Bunge		Salkowski-Munk		Heintz
	KCl + NaCl %	KCl %	KCl + NaCl %	KCl %	KCl + NaCl %	KCl %	KCl %
1	0,7660	0,3876	0,7960	0,3678	—	—	0,2960
2	1,242	0,5896	1,2700	0,5876	1,2600	0,5595	0,4880
3	2,030	0,7592	2,045	0,7485	—	—	0,706

Aus dieser Zusammenstellung lässt sich entnehmen, dass das Lehmann'sche Verfahren, das theoretisch als einwandfrei bezeichnet werden muss, bei der Kalibestimmung die höchsten Werthe ergibt. Leider ist dieses Verfahren nicht so einfach durchzuführen; die Veraschung erfordert grosse Sorgfalt und ist deshalb auch sehr zeitraubend.

Weniger befriedigend sind die Methoden von Bunge und Salkowski-Munk. Hält man sich genau an die Vorschrift und glüht nur schwach, so findet keine vollständige Verkohlung statt. Ein Theil der organischen Substanzen bleibt unzersetzt, geht bei dem nachherigen Auswaschen in die Lösung und färbt dieselbe braun, und auch die Fällung mit Ammoniumcarbonat und Baryumchlorid trägt nichts zur Beseitigung der organischen Substanzen bei, welche sich den Alkalichloriden beimengen und unter Umständen deren Gewicht erhöhen können. Wenn man aber zum Zwecke der vollkommenen Zerstörung der organischen Substanz stärker glüht, dann ist ein Verlust durch theilweise Verflüchtigung der Alkalichloride nicht ausgeschlossen.

Es erübrigt noch, einige Bemerkungen über das früher beschriebene Verfahren von Heintz anzuknüpfen. Es lässt sich nicht verkennen, dass diese Methode wegen ihrer raschen Durchführbarkeit viel Bestechendes hat, und sie wird deshalb auch häufig bei klinischen Untersuchungen in Anwendung gebracht. Dieselbe hat jedoch den Nachtheil, dass man im besten Falle nur die Menge des im Harn vorhandenen Kalis erfährt, über das Verhältniss von Kali zu Natron im ausgeschiedenen Harn aber in Unkenntniss bleibt, weil nach dieser Methode die Menge der Gesammtchloride nicht ermittelt werden kann. Unsere Versuche (vergl. die Tabelle) haben übrigens gezeigt, dass die Bestimmung des Kaliums

viel zu geringe Werthe ergibt, auch wenn man mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid arbeitet.[1])

Auf Grund unserer Erfahrungen müssen wir das Heintz'sche Verfahren als ungeeignet erklären.

Alles in Allem lässt sich sagen, dass man mit dem Verfahren von Lehmann zufrieden sein könnte, wenn dasselbe nicht so umständlich wäre. Wir haben uns nun bemüht, eine Methode auszuarbeiten, welche bei gleicher Genauigkeit eine erhebliche Ersparniss an Zeit bei der Durchführung ermöglicht und deshalb, wie wir glauben, bei längeren Versuchsreihen vorzuziehen sein dürfte.

7. Methode von R. Přibram und Gregor.

Es wird bei diesem Verfahren die Veraschung ganz umgangen, und die Zerstörung der organischen Substanz in ähnlicher Weise bewirkt, wie dies von R. Přibram[2]) für die Bestimmung der Chloride im Harn empfohlen wurde. Statt des Kaliumpermanganats, welches bei der Chlorbestimmung in Anwendung gezogen werden kann, verwendeten wir jedoch für die Alkalibestimmungen alkalifreies Baryumpermanganat, mit Hülfe dessen die organischen Substanzen des Harns in schwefelsaurer Lösung in der Siedehitze leicht und rasch zerstört werden können. Nach Beendigung der Oxydation wird die Schwefelsäure durch Zufügung von Baryumchlorid entfernt, und der Ueberschuss des letzteren durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumcarbonat ausgefällt. Man hat alsdann in der Lösung die Alkalichloride neben Salmiak und allenfalls geringe Mengen von Chlormagnesium, welche durch das von Kretschy angegebene und bei der Besprechung der Lehmann'schen Methode bereits erwähnte Verfahren beseitigt werden können. Die Oxydation und das Ausfällen mit Chlorbaryum und Ammoniumcarbonat lässt sich in demselben Gefässe ausführen, wodurch ein mehrmaliges Uebergiessen und Filtriren wegfällt. Der Braunstein setzt sich mit dem Baryumsulfat und Baryumcarbonat sehr gut und in kurzer Zeit ab. Es wird nun filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit dem Waschwasser in gewogener Platinschale abgedampft, zur Ver-

[1]) Mehrere Forscher, u. A. Zuelzer (Untersuchungen über die Semiologie des Harns, Berlin 1884, G. Hempel's Verlag), haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Kali auch in organischer Verbindung vorkommen kann.

[2]) Prager Vierteljahresschrift **106**, 101 und diese Zeitschrift **9**, 428.

flüchtigung des Ammoniumchlorids schwach geglüht; die Alkalichloride werden gewogen. Die Chloride sind oft ganz weiss und nur in seltenen Fällen, wie dies auch bei dem Lehmann'schen Verfahren, bei jenem Bunge's und Salkowski-Munk's vorkommt, etwas kohlehaltig. Löst man die Chloride in Wasser und filtrirt, so lässt sich im Filtrate der Kaligehalt in bekannter Weise mit Platinchlorid bestimmen.

Zweckmässig ist es, das Verfahren in folgender Weise durchzuführen: 50 *cc* Harn werden in einem Becherglase (von circa 200—300 *cc* Inhalt) mit 10—20 *cc* 10procentiger Baryumpermanganatlösung (je nach der Concentration und Färbung des Harns) und unter Zusatz von 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1:10) unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Sollte die Rothfärbung der Flüssigkeit rasch verschwunden sein, so wird noch cubikcentimeterweise so lange Baryumpermanganatlösung zugegeben, bis die rothe Farbe nach 10—15 Minuten währendem Sieden nur langsam verschwindet; ein etwaiger Ueberschuss von Permanganat kann leicht durch einige Tropfen verdünnter Oxalsäurelösung entfernt werden. Hierauf versetzt man, ohne zu filtriren, die noch heisse Flüssigkeit mit einer Chlorbaryumlösung, macht ammoniakalisch und fällt das überschüssige Chlorbaryum durch Ammoniumcarbonat. Wieviel Chlorbaryum und Ammoniumcarbonat man verwenden muss, ist sehr leicht wahrnehmbar, da die Niederschläge sich sehr schön und rasch absetzen, und man in der überstehenden Flüssigkeit leicht beobachten kann, ob noch eine Fällung bewirkt wird.

Nach dem Absetzen des Niederschlages giesst man die überstehende wasserhelle Flüssigkeit durch ein Filter, bringt schliesslich den Niederschlag mit heissem Wasser auch auf dasselbe, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser nach und dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale ab. Nach schwachem Glühen des Rückstandes (zur Verflüchtigung des Salmiaks) bringt man die Gesammtalkalichloride zur Wägung.

Wir haben in dieser Weise normale Harne, eiweisshaltige und stark gefärbte Fieberharne der Untersuchung unterzogen und in allen Fällen sehr gute Uebereinstimmung mit den nach dem Lehmann'schen Verfahren durchgeführten Controlversuchen erhalten.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung derartiger Versuchsergebnisse.

Versuchs-No.	Lehmann's Methode		Permanganat-Methode	
	KCl + NaCl %	KCl %	KCl + NaCl %	KCl %
1	1,242	0,5896	—	0,5884
2	2,03	0,7592	—	0,7684
3	—	0,8558	—	0,8356
4	1,19	0,528	1,21	0,5324
5	1,352	0,7036	1,356	0,7060

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammen, so lässt sich Folgendes sagen:

1. Nach der Methode von Heintz werden ungenaue Resultate erhalten.
2. Die Methoden von Bunge und Salkowski-Munk geben brauchbare Resultate, doch ist das einzuschlagende Verfahren sehr zeitraubend.
3. Die Methode von Lehmann ist sehr exact, doch wäre der Zusatz von Ammoniumsulfat zu vermeiden und statt dessen nur mit Schwefelsäure abzurauchen. Die Veraschung geht dann leichter von statten.
4. Die von uns ausgearbeitete Methode gibt eben so genaue Resultate wie die Lehmann'sche und hat dabei den Vortheil, in kürzerer Zeit durchführbar zu sein.

Ueber die Moorerde von Bad Pyrmont.

Von

U. Kreusler.

Bei der Thatsache, dass Moorbäder sich in ärztlichen Kreisen und vielfach auch bei den Patienten einer fortschreitend zunehmenden Beliebtheit erfreuen, ist es einigermaassen auffällig, dass über die Beschaffenheit des in Anwendung kommenden Materiales zur Zeit nur spärliche Angaben vorliegen. Diese beschränken sich überdies meist auf Badeprospecte und mehr oder minder dürftige — nicht selten geradezu missverständliche — Referate der medicinischen Fachschriften. In der dem Chemiker

allgemeiner zugänglichen Litteratur (beispielsweise in den achtunddreissig Jahrgängen dieser Zeitschrift[1]) findet sich über Bademoore kaum irgend etwas verzeichnet. Ganz neuestens allerdings, seit Beginn dieses Jahres, wurde ein beachtenswerther Beitrag — auf den ich nachher zurückkommen werde — zur Ausfüllung dieser Lücke geliefert.[2]) Da im übrigen die chemische Kenntniss der Bademoore[3]) so gut wie ausschliesslich auf ältere — man darf öfter sagen veraltete — Analysen zurückgreift[4]), so wird der Gegenstand gegenwärtiger Mittheilung einer ausdrücklichen Rechtfertigung wohl kaum bedürfen.. Nur so viel noch, dass ich mich zur Mittheilung an einer weiteren Kreisen zugänglichen Stelle um so lieber entschliesse, als meine Wahrnehmungen geeignet sein werden, gelegentlich wohl verbreitete, aber in vieler Hinsicht sehr irrige Ansichten über den Charakter der Pyrmonter Moorerde richtig zu stellen. Wenn überhaupt auf bestimmten Angaben, so fussen diese vermuthlich auf einer ganz alten und erweislich unzureichenden Analyse von Brandau — der einzigen, die meines Wissens von dem Pyrmonter Moor bisher existirte.

---

[1]) Nach gefälliger Mittheilung der Redaction sind im Fresenius'schen Laboratorium einschlägige Analysen wiederholt ausgeführt worden. (S. u. a. „Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle, sowie des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes" von Prof. Dr. R. Fresenius. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1866.)

[2]) „Ueber den Franzensbader Mineralmoor". Von Professor E. Ludwig, Dr. K. Hödlmoser und Dr. Th. Panzer. Wiener klinische Wochenschrift 1899, No. 17, S. 463—468. Auszüge der betreffenden Abhandlung brachten seitdem das „Repertorium" der Chemiker-Zeitung **23,** 17, S. 161 und das Chemische Centralblatt 1899, **1,** 24, S. 1221—1223.

[3]) Das Wort „Mineralmoor" scheint mir noch weniger glücklich gewählt als das Wort „Mineralwasser", welches jenem vermuthlich zum Vorbild gedient hat. Bei dem betreffenden Ausdruck wird man zunächst an eine Moorerde denken, in der mineralische Stoffe, gleichgültig welcher Art, reichlich vorkommen. Die Benutzer gedachter Bezeichnung haben aber offenbar nur ganz bestimmte Mineralsubstanzen im Auge und wollen den Begriff „Mineralmoore" auf diejenigen beschränkt wissen, welche erhebliche Mengen von Schwefelkies einschliessen, demgemäss bei der Verwitterung lösliches Eisensulfat u. s. w. ergeben und hierdurch ihren wirklichen oder vermeintlichen Vorzug erlangen. Vergl. Dr. G. Loimann: „Kritische Studien über Moor und Mineralmoorbäder", S. 9 u. ff. (Heft 1 vom II. Bd. des „Archiv der Balneotherapie und Hydrotherapie", herausgegeben von Dr. F. C. Müller in München, Halle a. d. S. 1898).

[4]) Wohl am vollzähligsten zusammengestellt findet sich das Betreffende in Dr. B. M. Lersch's „Hydrochemie", 2. Aufl., Bonn 1870 — unter Artikel „Badeschlamm". S. 625.

Die Verwendung des genannten Moores für balneologische Zwecke ist keineswegs neuesten Datums; sie erstreckte sich aber anfänglich nur auf Privatunternehmungen bescheideneren Umfangs. Wegen der guten Erfolge sah sich die Fürstliche Badeverwaltung im Jahre 1888 veranlasst, ihrerseits eine grössere, mit allen modernen Erfordernissen ausgestattete Anlage in's Leben zu rufen und, bei stetig sich mehrender Nachfrage, in der Folge noch zu erweitern. Dem gegenwärtigen Berichterstatter wurde aus diesem Anlass der Auftrag zu Theil, von den Pyrmonter Moorlagerstätten, deren sich zahlreiche und mannigfaltig geartete vorfinden, an Ort und Stelle Einsicht zu nehmen und auf Grund ihrer Untersuchung die geeignetste Auswahl zu treffen.

Auf die in so mancherlei Hinsicht anerkannt merkwürdigen und des öfteren beschriebenen geologischen Verhältnisse des Pyrmonter Thalbeckens näher einzugehen, ist hier nicht der Ort; es genüge hervorzuheben, dass eben an diesem geologischen Aufbau Moorbildungen in sehr ausgedehntem Maasse Theil haben. Ein flüchtiger Augenschein möchte hierüber allenfalls täuschen; angesichts der üppig grünenden, mit besten Weidegräsern bestandenen Wiesen, der gedeihlichen Aecker und Gartenanlagen — von dem bekannten prächtigen Baumwuchs nicht erst zu reden — kommt der Gedanke, dass hier »Moor« und viel Moor vorliegen soll, nicht von vornherein auf. Das Material — seinem Charakter nach so gut wie ausschliesslich als »Niederungsmoor«, »Wiesenmoor« zu bezeichnen — findet sich eben von einer Schicht normaler Dammerde zumeist überlagert, die sich für die erwähnten Culturen nicht nur als ausreichend mächtig, sondern vielfach sogar als hervorragend fruchtbar erweist. Nur in vergleichsweise engerer Begrenzung, an tiefer belegenen, dem Einfluss stagnirenden Wassers noch jetzt unterworfenen Stellen, verräth sich eine äusserlich zu Tage tretende und bis in die Gegenwart sich vollziehende Moorbildung vermöge der bekannten charakteristischen Vegetation unzweideutig bereits für das Auge.

Wenn demnach die genauere Besichtigung, unter Zuhülfenahme zahlreicher Spatenaufschlüsse, auf's Ueberzeugendste darthat, dass es unserm Badeorte, man darf wohl sagen auf unabsehbare Zeiten, an Moormaterial nicht gebricht, so liessen die vorerwähnten Umstände auf eine örtlich ziemlich stark wechselnde Beschaffenheit zugleich auch mit Sicherheit schliessen — einen Wechsel, der ganz naturgemäss Hand in Hand geht mit dem jeweiligen Alter der betreffenden Schichten, beziehungsweise dem mehr oder minder weit vorgeschrittenen Grad der

Zersetzung. Thatsächlich kennzeichneten sich derartige Unterschiede denn auch bereits in dem äusseren Ansehen der aufgenommenen Proben — der Farbe sowohl, wie auch der Anwesenheit bald vergleichsweise spärlicher, bald noch sehr reichlicher Reste von unvollkommen zersetzten Pflanzenorganen. Der Qualität nach zeigen diese sich überall ziemlich gleich; neben den Ueberbleibseln einer charakteristischen Sumpfvegetation (Schilfarten, Schachtelhalm u. s. w.) begegnet man vornehmlich den Resten von Wurzeln und Aesten auch holziger Gewächse, stellenweise selbst ganzen Baumstämmen von wohl erhaltener Structur. Das so gut wie gänzliche Fehlen der specifischen Torfmoose, sei es im abgestorbenen, sei es im lebenden Zustand, erweist mit Bestimmtheit, wie gesagt, den Charakter als Niederungsmoor (im Gegensatz zu den Torf-erzeugenden »Hochmooren«).

Insoweit nicht die Moorbildung ersichtbar zu Tage tritt, beziehungsweise auf Kosten der erwähnten, noch lebend wahrzunehmenden Vegetationen zu neuen Schichten sich stetig ergänzt, findet man das Moor überlagert von einer, in den von mir besichtigten Fällen auf durchschnittlich zwischen $^1/_2$ bis etwa 1 *m* Stärke zu veranschlagenden, Dammerdeschicht. Der Grundmasse nach ein bald leichterer bald schwererer Lehm, zeigt sich dieser Boden durch reichlichen Humusgehalt in der Regel dunkel gefärbt und von kalkiger Beimischung theils gleichmässig innigst durchdrungen, theils für das Auge erkennbar durchsetzt. Noch mehr in den eigentlichen Moorschichten selbst liessen Kalksinterlagen — des öfteren von zahllosen Trümmern kleiner Conchylien begleitet — sich vielfach wahrnehmen. Soweit bei den Probeentnahmen die untere Grenze des Moores erreicht wurde, zeigte dasselbe sich zumeist unterlagert von einem blaugrünlichen plastischen Thon mit mässiger Kalkuntermischung.

Die speciellen Lagerungsverhältnisse der einzelnen Aufschlüsse eingehend zu verfolgen, würde allzuweit führen; es mag genügen, durch einige der behufs vorläufiger Orientirung ermittelten analytischen Daten die Thatsache zu belegen, dass es sich an sämmtlichen zur Untersuchung herangezogenen Stellen um wirkliche Moorerde handelt. Die weiter unten folgenden Zahlen verstehen sich als Procente des lufttrocken in Untersuchung genommenen, auf völligen Trockenheitszustand jedoch verrechneten Materiales — nach Beseitigung der (nirgendwo sehr in's Gewicht fallenden) unzureichend zersetzten, gröberen und somit auch von der etwaigen Badeverwendung von vornherein auszuscheidenden Theile.

Ueber Herkunftsstelle und Tiefen-Entnahme (von der Bodenoberfläche aus gemessen gedacht) der einzelnen Proben mag Nachstehendes die nöthige Auskunft gewähren:

No. I: »Schwarze Gärten«, östlich der Klosterallee; aus Tiefen von 50—90 *cm.*

No. II: »Schwarze Gärten«, westlich der Klosterallee; Tiefe ca. 60 *cm.*
« III, 1: »Riemenschneider'scher Garten«; zwischen 70—130 «
« III, 2: « « ; « 130—150 «
« IV: »Herrschaftliche Wiese hinter den Anlagen«; Tiefe durchschnittlich 100 *cm.*
« V, A, 1: »Holzhauser Bruch«, östlicher Theil; Tiefe 10—25 *cm.*
« V, A, 2: « « « « ; « 25—50 «
« V, B: « « nordwestl. Theil; « 20—70 «
« VI, A: »Kouppé's Teich«, südlicher « « 20—100 «
« VI, B: « « nördlicher « « 20—100 «

Das einstweilige Vergleichsergebniss in Bezug auf die für die Charakteristik vorab dienlichsten Punkte stellt sich wie folgt:

In der völlig trocknen Moorerde:	I	II	III, 1	III, 2	IV	V, A, 1	V, A, 2	V, B	VI, A	VI, B
Verbrennliche und flüchtige Theile	69,9	60,9	68,0	65,2	37,8	54,9	64,6	58,6	45,4	54,7
Glührückstand . . .	30,1	39,1	32,0	34,8	62,2	45,1	35,4	41,4	54,6	45,3
Durch Salzsäure lösbare mineralische Stoffe .	15,2	19,4	14,1	10,9	16,0	9,4	9,5	11,0	20,6	10,1
Gesammt-Stickstoff . .	2,53	2,59	2,24	1,76	1,74	2,48	2,59	2,21	1,78	2,40
Kohlensäure	Spuren	0,50	0,24	0,18	1,58	0,25	0,12	0,13	4,14	0,08
entsprechend kohlensaurem Kalk . . .	Spuren	1,14	0,54	0,40	3,59	0,56	0,28	0,29	9,41	0,17
Wasser-Aufsaugungsvermögen	302	330	334	320	222	325	352	332	430	430

Diese Ermittelungen sprechen wohl schon ohne weiteres dafür, dass die nähere und nächste Umgebung von Pyrmont in genügendem Maass über Moore verfügt, die als zur Badeverwendung geeignet hingestellt werden dürfen. Die meisten medicinischen Autoritäten neigen, soweit ich in Erfahrung zu bringen vermochte, gegenwärtig mehr und mehr

zu der Ansicht, dass die Wirksamkeit der betreffenden Bäder ihre Ursache habe nicht sowohl in einer specifischen Leistung dieses oder jenes besonderen Bestandtheiles (eine Resorption durch die Haut findet erwiesenermaassen nicht, oder doch nur in äusserst geringem Grad statt), als vielmehr in dem mechanischen Hautreiz. Von diesem Gesichtspunkt aber deutet der physikalische Zustand, soweit er durch ein angemessenes Verhältniss von organischen und mineralischen Theilen, sowie durch das starke Wasseraufsaugungsvermögen dermalen zum Ausdruck gebracht wird, gewiss hier durchgehends auf Moore, die in den Kreis der Erfolg versprechenden fallen.

Um nur einige Vergleiche nach dieser Richtung hin zu ziehen, sei angeführt, dass an verbrennlichen Theilen beispielsweise enthielt: die (ebenfalls völlig trockne) Moorerde von

Marienbad	72,3—80,2 %	(nach C. G. Lehmann 1855)[1]
«	69,3 «	(« Ragsky 1854)
Franzensbad	67,6—74,4 «	(« Cartellieri 1850)
Karlsbad	42,6 «	(« Bleischl 1837)
Meinberg	73,3 «	(« Brandes 1834)
Eilsen	33 «	(« Du Menil 1826).

Nach den, wie erwähnt, erst neuestens bekannt gegebenen Analysen von Ludwig, Hödlmoser und Panzer wies das Franzensbader Moor (in Proben zum Theil verwitterten, zum Theil noch unverwitterten Materiales) zwischen 52,45 bis 88,90 % an »organischer Substanz« auf.

In ähnlicher Weise kommt auch das Wasserhaltungsvermögen der Pyrmonter Moore innerhalb der normalen Grenzen desjenigen der anerkanntesten Bademoore zu liegen. (Cudowa 285, Nenndorf 344, Marienbad 224, Franzensbad 195, Reinerz 321, Elster 394 etc. — nach Reindl, Centralblatt für Gynäkologie 1886, Bd. 10, S. 608.)

Da übrigens — weniger wie es scheint von Seiten der Aerzte als von den älteren, tonangebenden Moorbadeorten — auf chemische Einzelbestandtheile nach wie vor ein besonderer Werth gelegt wird, erschien es der Pyrmonter Badeverwaltung durch praktische Rücksichtnahmen geboten, dass die Untersuchung auch nach dieser Richtung vervollständigt werde. Ich kam diesem Wunsch um so lieber nach, als die Feststellung

[1]) Vergl. Schmidt's Jahrbücher d. ges. Medicin, Jahrgang 1855, S. 107. — Die übrigen Zahlen zusammengestellt nach den in Lersch's „Hydrochemie“, S. 638 u. ff. aufgeführten Analysen.

immerhin zugleich auch ein wissenschaftliches Interesse beanspruchen durfte.

Nachdem die Vorproben (durch den starken, beim Einäschern sich ergebenden Schwefligsäure-Geruch) nebenher bereits angezeigt hatten, dass ein (es bleibe dahingestellt, ob mit Grund oder Ungrund) als ganz vorzugsweise wichtig erachteter Bestandtheil — Schwefelkies — nirgendwo fehlte [1]), glaubte ich, im Einvernehmen mit der Badebehörde, die ausführlichere Analyse auf eines der Moore einstweilen beschränken zu sollen. Rein praktische Gesichtspunkte: die Reichhaltigkeit, Gleichmässigkeit und bequemste Zugänglichkeit, bei dem Augenschein nach auch mechanisch besonders guter Beschaffenheit dieses, zu den älteren gehörenden Moorlagers, waren entscheidend, für den angegebenen Zweck das Material No. III, 1 auszuwählen; das betreffende Grundstück, der vormals Riemenschneider'sche Garten, liegt ganz nahe bei den Brunnen- und Badeanlagen, und die Ausbeutung gerade hier verdiente demnach in erster Linie Beachtung.

Das Ergebniss dieser Untersuchung findet sich auf den weiter unten beigefügten Tabellen zusammengestellt und verglichen mit einer späterhin ausgeführten Analyse von Moor gleicher Herkunft, aber in verwittertem Zustand. Bevor wir in die beiderseitige Besprechung eintreten, ist eine kurze Darlegung des Analysenplanes und der Methoden erforderlich.

Es wird wohl kaum einer näheren Begründung bedürfen, wenn ich es im gegebenen Falle nicht sowohl darauf absah, eine im Sinn unserer gegenwärtigen Kenntnisse und Anschauungen nach jeder Richtung hin voll erschöpfende Arbeit zu liefern, als vielmehr einen thunlichst getreuen Vergleich zu ermöglichen mit dem Analysenmaterial alt anerkannter Moorbadeorte, also insbesondere von Franzensbad, Marienbad u. s. w. Hierfür aber kamen, wie schon gesagt, nur ältere Analysen in Frage, und ich entschloss mich daher, Modus und Schema derselben, soweit irgend angängig, beizubehalten.

Da frische Moorerde in ihrem, wo nicht geradezu nassen, doch stark feuchten Zustande ein für exacte Durchschnittsentnahmen gleich

[1]) Begreiflicherweise unterliegt das Vorkommniss, wie anderorts so auch bei den Pyrmonter Mooren, in quantitativer Hinsicht recht erheblicher Schwankung; als ein offenbar secundäres Product zeigt sich der Schwefelkies, abgesehen von eng örtlichen Zufallsbedingungen, im allgemeinen reichlicher vertreten bei den älteren als bei den jüngeren Bildungen.

wie für die Mehrzahl der analytischen Operationen sehr wenig geeignetes Object vorstellt, zog ich vor, das Untersuchungsmaterial lufttrocken zu verwenden. Die Trockenprocedur — bei einer 50—60° C. nicht überschreitenden Wärme in einem gut ventilirten Trockenschrank binnen etwa 30 Stunden bewerkstelligt — hat zwar ein gewisses Maass von Veränderungen unabweisbar bereits zur Folge, die indessen im gegenwärtigen Falle nicht dazu angethan sind, das wesentliche Ergebniss in Frage zu stellen.

Die scharf ausgetrocknete Masse blieb, behufs Ausgleich mit dem Feuchtigkeitszustand der Luft, noch 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur offen stehen und wurde sodann (nach Ausscheidung einiger — für die Berechnung kaum in's Gewicht fallender — gröberer Theile, die, unwesentlich für das Moor, offenbar nur durch Zufall demselben sich einverleibt hatten) zu einem mässig feinen Pulver zermahlen, das man nach sorgfältiger Durchmischung in gut verschliessbaren Glasgefässen verwahrte.

Auf Grund einer ein für allemal vorgenommenen Feuchtigkeitsermittelung (Ergebniss: 15,37% Wasser durch Trocknen bei 120° C.) wurde der jeweilige Analysenbefund umgerechnet auf Procente der absoluten Trockensubstanz. Von einer Umrechnung auf den ursprünglichen Zustand wurde, da der Nässegrad des frisch gegrabenen Moores von uncontrollirbaren Zufälligkeiten ohnehin nur bedingt wird, Abstand genommen. [1])

Aus naheliegenden Gründen erschien es vorab dienlich, den in Wasser allein bereits löslichen Stoffen des Moores eine gesonderte Untersuchung zu widmen, nächstdem die durch Salzsäure lösbaren und unlösbaren Mineralstoffe aus einander zu halten und in letzterer Hin-

[1]) Ein einigermaassen zutreffendes Bild von der Zusammensetzung des mit Wasser gesättigten Moores würde sich aus der für die Wassercapacität bereits angegebenen Ziffer (334 pro 100 Trockensubstanz) durch eine sehr einfache Rechnung herleiten lassen. — Da, um dies beiläufig zu erwähnen, eine scharf ausgetrocknete Moorerde von kaltem Wassser nur schwierig benetzt, und der Sättigungspunkt auf diese Weise nur äusserst langsam erreicht wird, zog ich vor, das Material erst mit heissem Wasser eine kurze Zeit lang zu digeriren. Behufs Ermittelung des Wasseraufsaugungsvermögens brachte man die schlammige Masse nach dem Erkalten auf ein tarirtes Sieb, so dass der Ueberschuss abtropfen konnte. Die Wägung geschah in bedeckt gehaltenem Gefäss; der durch Auslaugung entstandene Verlust wurde (durch Eindunsten der abgelaufenen Flüssigkeit) in geeigneter Weise ermittelt und in Rechnung gestellt.

sicht vornehmlich auf den Schwefelkies Rücksicht zu nehmen. Daneben machte die Ermittelung von freiem Schwefel, Humussubstanzen, Wachs u. s. w. noch besondere Maassnahmen nöthig, wie weiter unten ersichtlich.

Für Beurtheilung des Wasserlöslichen erschien mir nicht sowohl von Belang, was durch fortgesetzte Behandlung mit wiederholt zu erneuerndem Wasser insgesammt extrahirt werden könnte (wobei auch kaum eine scharfe Grenze zu finden sein würde), als vielmehr dasjenige Quantum festzustellen, welches durch eine begrenzte Wassermenge innerhalb einer bestimmten Zeitfrist gelöst wird. Jedenfalls trägt dieser Modus auch der praktisch geübten Art der Verwendnng mehr Rechnung als jener. Das Verhältniss derart normirend, dass auf 1 Gewichtstheil völlig trockener Moorerde 10 Theile Wasser entfallen sollten (was einem Moorbade mittlerer Consistenz etwa gleichkommen dürfte), fügte ich einem 300 *g* Trockensubstanz entsprechenden Quantum des lufttrockenen Materiales die berechnete Menge destillirten Wassers hinzu. Um die Benetzung zu fördern, wurde zunächst nur mit einem Theile des abgemessenen Wassers, unter Vermeidung von Verdunstungsverlusten, gelinde erwärmt, dann der Rest zugegeben und das Ganze unter öfterem Umschütteln in gut verschlossener Flasche 3 Tage lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Von dem durch schliessliches Abgiessen und Filtriren völlig geklärten Auszuge entsprechen sonach je 10 *cc* dem wasserlöslichen Antheil aus 1 *g* trockner Moorerde.

Für die Ermittelung des durch Salzsäure Lösbaren glaubte ich, in Anbetracht des gegenwärtigen Zweckes, ebenfalls die ursprüngliche Moorsubstanz — ohne vorherige Veraschung [1]) — verwenden zu sollen. Auf 50 *g* Moortrockensubstanz nahm ich 300 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,15 und liess 6 Stunden lang im lose bedeckten Kolben auf dem Wasserbad digeriren. Nach angemessenem Verdünnen mit Wasser wurde filtrirt, vorschriftsmässig gewaschen und das Gesammtfiltrat ergänzt auf 2 Liter.

Mit aliquoten Theilen der so gewonnenen wie auch der rein wässrigen Lösung geschah sodann die Trennung und Ermittelung der in Rücksicht zu ziehenden Bestandtheile nach üblichen bewährten Methoden, so dass

[1]) Abgesehen von anderen Unzuträglichkeiten müsste diese Operation dahin führen, dass der vorhandene Schwefelkies ganz oder grösstentheils oxydirt, und das betreffende Eisen unzulässiger Weise dem Salzsäure-Auszug zugetheilt werden würde.

darauf verzichtet werden darf, die Einzelheiten ausführlich wiederzugeben. Hervorgehoben sei nur noch, dass die durch die Gegenwart organischer Substanz gebotenen Vorsichtsmaassnahmen nach keiner Richtung versäumt wurden.

Kohlensäure war in dem wässrigen Auszug kaum merklich vertreten, was übrigens in Erwägung der Vorbehandlung durch Trocknen, bei scharf saurer Reaction und der unzweideutig zu constatirenden Anwesenheit freier Schwefelsäure, nicht weiter befremdlich. Salpetersäure fehlte, der Voraussicht entsprechend, vollständig, und bemerkenswerther — wenn auch nach Analogie gewisser ähnlich gearteter Moorerden nicht gerade überraschender — Weise war auch Chlor nur in dürftigsten Spuren zugegen.

Ameisensäure, meines Wissens durch Lehmann zuerst in dem Moor von Marienbad nachgewiesen, späterhin aber bekanntlich vielfach beobachtet, ist auch in den Pyrmonter Mooren vertreten. Der qualitative Nachweis gelang äusserst leicht, insofern ein Destillat des wässrigen Auszuges Silbernitrat sehr rasch reducirte. Das quantitative Ergebniss (durch Titriren der übergegangenen Säure mit Normal-Alkalilösung erzielt) kann nur als ein annäherndes hingestellt werden, da auch andere flüchtige Säuren zugegen sein mochten, was näher zu entscheiden der beschränkte Vorrath nicht zuliess. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass für diese Versuche nur noch von dem bereits getrockneten Material zur Verfügung stand, welches die flüchtigen Säuren ohne Zweifel also zum grössten Theil eingebüsst hatte; für genauere Feststellungen, (die eine erhebliche Tragweite aber wohl kaum beanspruchen dürften), würde man selbstverständlich auf das frische Moor zurückgreifen müssen. — In einer stark verwitterten und hinterher getrockneten Pyrmonter Moorerde war laut späterer Analyse Ameisensäure kaum mehr zu entdecken. — Gerbsäure fand sich in eben erkennbaren Spuren.

Ammoniak wurde durch zweckentsprechend geleitete Destillation eines Theiles des wässrigen Auszuges mit Natronlauge identificirt und der kleine Betrag durch Titriren ermittelt. Da übrigens auch Ammoniak in für Wasser schwer löslicher Verbindungsform vorliegen mochte, so wurde nächstdem ein besonderer, mittelst verdünnter Salzsäure kalt bereiteter Moorerde-Auszug in derselben Weise und mit dem vorausgesetzten Erfolge geprüft.

Betreffs Ermittelung der Humussubstanzen, deren schärfere Charakterisirung ja allbekannten Schwierigkeiten begegnet, habe ich

mich in üblicher Weise damit begnügt, den in kohlensaurem Natron löslichen Antheil als »Humussäuren« von dem nur durch Aetzalkalien lösbaren »Humin« auseinander zu halten. Das dabei eingeschlagene Verfahren entspricht (wie auch fast ausnahmslos sonst allenthalben) den von R. Fresenius (»Anleitung zur quantitativen Analyse«) gegebenen Vorschriften.

Auf Pentosane wurde schon der seiner Zeit mangelnden Methoden wegen zunächst nicht Rücksicht genommen. Aus seitdem geläufigen Gründen darf man ihre Anwesenheit wohl in jedem Moore voraussetzen; deshalb, und weil sie für das Moorbad schwerlich eine specielle Bedeutung besitzen, habe ich auch in der Folge auf eine ausdrückliche Feststellung des Betrages verzichtet.

Harz und Wachs wurden aus der lufttrockenen Moorerde durch wiederholtes Auskochen mit starkem Alkohol extrahirt. Das beim Erkalten der hinlänglich eingeengten Flüssigkeit sich zunächst Ausscheidende ist als »Wachs«, das nach weiterem Eindampfen bei Zusatz von Wasser ungelöst bleibende als »Harz« angesprochen. Da der Alkohol nicht unerheblich Schwefel mit aufnahm, so wurde dieser in den betreffenden Rohproducten (durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Fällung mit Chlorbaryum u. s. w.) ausdrücklich bestimmt und in Abzug gebracht.

Zur Gewinnung des gesammten Gehaltes an freiem Schwefel ward eine weitere Portion lufttrockener Moorerde mit frisch rectificirtem Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung behandelt. Nach völliger Verdunstung des Lösungsmittels wurde der, ebenfalls die Moorharze etc. einschliessende, Rückstand mit rauchender Salpetersäure wie üblich oxydirt, die überschüssige Salpetersäure durch wiederholtes, vorsichtiges Eindampfen mit Salzsäure zerstört, und aus dem Gewicht des auf Zusatz von Chlorbaryum fallenden Baryumsulfates der Schwefel berechnet.

Die Ermittelung des in Gestalt von Zweifach-Schwefeleisen anwesenden Schwefels geschah in ähnlicher Weise, nur, dass die Moorerde unmittelbar mit rauchender Salpetersäure oxydirt, und hinterher durch angemessenen Zusatz von Salzsäure und Wasser eine vollkommene Lösung des reichlich vorhandenen Gypses u. s. w. sichergestellt wurde. Die solchergestalt gewonnene Flüssigkeit ergibt in dem daraus zu erhaltenden Baryumsulfat zunächst den gesammten (verbundenen und unverbundenen) Schwefel der Moorerde; abzüglich aber des im salzsauren Auszug (in Form von vorgebildeter Schwefelsäure) und des im freien Zustand nachgewiesenen Betrages, erfuhr man daraus die an Eisen

gebunden gewesene Menge, woraus der Schwefelkies selbst nach bekannter Proportion sich berechnet.

Als »Quarzsand und Thon« figurirt der — nach mikroskopischem Befund vorwiegend aus scharfkantigen Quarztrümmern bestehende — durch Säuren unangreifbare Mineralrückstand. Die Menge ist im gegebenen Falle in der Weise festgestellt worden, dass von dem (eisenhaltigen) Glüh-, respective Röstrückstand des durch Salzsäure unlösbaren Antheils der Moorerde ein dem constatirten Schwefelkies äquivalenter Betrag von Eisenoxyd in Abzug gebracht wurde. (Directe Wägung des — nahezu absolut eisenfreien — Glührückstandes nach wie angegeben bewirkter Salpetersäurebehandlung gab Werthe, die mit den Voraussetzungen obigen Verfahrens sich hinlänglich decken.)

Als »unzersetzte Pflanzensubstanz und Verlust« ist der nach Summirung der für die Einzelbestandtheile ermittelten Beträge sich ergebende Fehlbetrag eingestellt worden.

Des Ursprunges der auf unseren Tabellen als »unverwittert« bezeichneten Moorerde ward schon vorhin gedacht. Der Ausdruck ist in soweit nicht ganz strenge zutreffend, als ein gewisses Maass von Veränderungen im Sinne der »Verwitterung« bereits durch den Lufteinfluss während der, wenn auch nur kurzen Dauer der Operationen des Trocknens u. s. w. herbeigeführt wurde. Es äussert sich dies unzweideutig in dem ziemlich hohen Gehalte an löslichen Eisenverbindungen; in dem frisch gegrabenen Material liess sich — wie dies ja auch sonst der allgemeineren Erfahrung entspricht — kaum eine Spur davon nachweisen.

Konnte auf Grund dieser Wahrnehmung das betreffende Moor als ein höchst verwitterungsfähiges und bei angemessenen Bedingungen Eisenvitriol u. s. w. in erheblichem Maasse versprechendes von vornherein hingestellt werden, so hat sich die Voraussicht in vollstem Umfang bestätigt. Den Beleg hierfür liefert unsere, der erst erwähnten zum Vergleich gegenüber gestellte Analyse einer zweiten Moorerdeprobe, welche auf Veranlassung der Fürstlichen Brunnenverwaltung in der Folge zur Untersuchung gelangte und, den Verwitterungsverlauf zu controlliren, ausdrücklich bezweckte.

Diese Probe wurde im Frühjahr 1898, gleichfalls an Ort und Stelle, von mir entnommen, und zwar von einem auf einem Speicherraum

lagernden Restvorrath bereits zerkleinerter Moorerde, wie von solcher im Vorjahr zu Bädern benutzt worden war. Das Material entstammte dem nämlichen Moorlager wie auch die frühere Probe und darf als von Haus aus gleichartig oder doch sehr nahezu gleichartig damit angesehen werden. Die Untersuchungsmethoden entsprechen durchweg den vorhin erwähnten.

Während Tabelle I von den unmittelbaren Befunden beiderseits Rechenschaft ablegt, bringt Tabelle II zur Vervollständigung des Ueberblicks (nächst auch sonst etwas anderer Gruppirung) die Verrechnung der nachgewiesenen mineralischen Stoffe auf Salze u. s. w., soweit dieses zwanglos geschehen konnte. Weshalb sich diese nach den üblichen Grundsätzen ausgeführte Umrechnung nur auf den wässrigen und nicht etwa auch auf den salzsauren Auszug erstreckt, wird keiner Entschuldigung bedürfen.

In Bezug auf die Auseinanderhaltung von Eisenoxydul und Eisenoxyd mag bemerkt sein, dass sie auf vollste Schärfe der Zahlen nicht Anspruch erhebt. Abgesehen von den methodischen Schwierigkeiten einer durchaus exacten Bestimmung, wäre derselben kein irgend erheblich praktischer Werth beizumessen bei einem Material, das in fraglicher Hinsicht Veränderungen derart rasch unterliegt, dass die Untersuchung ohnehin angewiesen bleibt auf ein jeweiliges Stadium des Zufalls.

Bei der »unverwitterten« Moorerde ergab der wässrige Auszug so schwache Reaction auf Oxydsalz, dass sämmtliches Eisen hier mit gutem Gewissen quantitativ zu verrechnen war als im Zustand des Oxydules gegeben.

Der wässrige Auszug des verwitterten Moores erwies sich dagegen so reich an Oxydsalz, dass wenigstens eine approximative Sonderbestimmung von Interesse sein musste. In dieser Absicht wurde die Gesammtmenge des Eisens in üblicher Weise gewichtsanalytisch, der Oxydulantheil durch directe Titration mit Chamäleonlösung ermittelt, wonach das vorgebildete Eisenoxyd aus der Differenz beider Werthe zum Ausdruck gebracht werden kann. Bei hinlänglich raschem Verfahren durfte für den gegenwärtigen Zweck über den Fehler hinweggesehen werden, den die im Wasserauszug vorhandenen und Chamäleon ebenfalls — jedoch wesentlich langsamer — reducirenden organischen Substanzen bekanntlich ausüben.

Das nur durch Salzsäure lösbare Eisen ist hier wie dort insgesammt als der höheren Oxydationsstufe angehörig vorausgesetzt worden, was bis auf belanglose Fehler auch wohl thatsächlich zutrifft.

Im Uebrigen benöthigen die Zahlen unserer Tabellen einer erläuternden Besprechung kaum weiter.

Sie erweisen das Pyrmonter Moor augenscheinlich nicht nur als ein »Mineralmoor« im schlichten Sinne des Wortes, sondern auch ganz entschieden als »Mineralmoor« im Sinne der concurrirenden Bäder.[1]) Der zumeist so betonte Schwefelkies insbesondere ist in dem ursprünglichen Materiale ersichtlich in keineswegs nebensächlichem Maasse vertreten. Wie rasch er zu verwittern beginnt, und wie vollkommen sich seine Verwitterung vollzieht, lässt sich an der Hand der betreffenden Zahlen, ohne dass es eines weiteren Wortes bedürfte, anschaulichst verfolgen. Die Verwitterung führt zu einem entsprechend vermehrten Reichthum an löslichen Salzen, unter denen wir in erster Linie denjenigen des Eisens begegnen.

Dass Schwefelsäure, ungeachtet sie in dem Maasse ihres Entstehens an der Salzbildung ausgiebig participirt, auch noch zu einem ansehnlichen Betrage im freien Zustand erübrigt, stellt — abgesehen von der scharf sauren Reaction — die Rechnung ganz ausser Frage.[2])

Diese Thatsachen, gleichwie das gesammte sonstige Analysenergebniss, sind dazu angethan, die zu Eingang schon angedeuteten gegentheiligen Behauptungen mit vollster Bestimmtheit zu widerlegen. Zur Charakterisirung der Irrigkeit solcher Aussprüche darf ein der vorerwähnten Loimann'schen Schrift[3]) entlehnter Satz hier genügen. Unter allgemeinst gehaltener Bezugnahme auf (seitens einer Reihe älterer Analytiker) »vorliegende« Analysen heisst es (Seite 13), dass die Moore von Brückenau, Pyrmont etc. etc. den »Mineralmooren« nicht zugezählt werden können — und weiterhin wörtlich: »Sie enthalten sämmtlich das Eisen in der unlöslichen und unwirksamen Form des Eisenoxydes, von Schwefeleisen findet sich keine Spur, und lösliche schwefel-

---

[1]) Vergleiche S. 412, Fussnote 3).

[2]) Der auf den ersten Blick vielleicht befremdende Nachweis gleichzeitiger Anwesenheit von freier Schwefelsäure und von kohlensauren Salzen erklärt sich daraus, dass letztere in Form auch gröberer Partikel (Kalktuff, Conchylienresten etc.) in dem Moore vertheilt sind. Bei einer in Folge sehr günstiger Verwitterungsbedingungen an freier Säure augenscheinlich noch reicheren (des geringen Vorrathes wegen aber nicht eingehender untersuchten) Pyrmonter Moorerde trat nach einiger Zeit ein deutliches Aufbrausen ein, als sie mit Wasser angerührt wurde.

[3]) „Kritische Studien über Moor und Mineralmoorbäder." Halle 1898.

saure Salze sind nur in ganz geringen, jeder Dammerde zukommenden Mengen vorhanden.« —

Noch seltsamer, wenn anders möglich, klingt, gegenüber den wirklichen Thatsachen, eine von Dr. Loimann (Seite 10) vorweg versuchte Begründung des Mangels — in dem Ausspruche gipfelnd: »Nur in jenem Moorgrunde, wo Glaubersalzwässer zu Tage treten, wird man ein Mineralmoorlager erwarten dürfen.«

Wie kaum erst zu erwähnen, wird man rücksichtlich der Pyrmonter Moore dem reichlich sich bietenden Gyps für das Zustandekommen des Schwefeleisens die nämliche Rolle zusprechen dürfen, die in anderen Fällen den schwefelsauren Alkalien mehr obliegt, — im Uebrigen aber bleibt es ein müssiges Beginnen, über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Entstehung zu streiten, wo die Thatsache der Entstehung so zweifellos feststeht!

Nach Vorstehendem lässt sich ganz im Gegentheil mit gutem Gewissen aussagen, dass die Pyrmonter Moorerde nach Eigenschaften und allgemeinem Verhalten von dem entsprechenden Materiale Franzenbads, Marienbads u. s. w. kaum irgend wesentlich abweicht, und auch in quantitativer Beziehung dürfte — wenn man den grossen Durchschnitt der ungemein divergirenden Analysenergebnisse jener Bäder im Auge behält — kein allzu grosser Unterschied vorliegen. Ich verzichte an dieser Stelle darauf, die betreffenden Einzelvergleiche zu ziehen, den sich näher Interessirenden auf die schon angegebenen Quellen verweisend.

In wie weit die ganz überaus hohen, man möchte sagen, fast über Wahrscheinlichkeit hohen, Befunde an Eisensulfat, freier Schwefelsäure u. s. w. bei den jüngsten Analysen von E. Ludwig und Mitarbeitern [1]) dem allgemeineren Durchschnittscharakter der Franzensbader Moore entsprechen, mag dahingestellt bleiben. [2]) Die Frage, ob solch ungemein hohe Beträge sich bei der praktischen Verwendung noch dienlich erweisen, ist, wie die ganze Frage der Wirksamkeit überhaupt, dem ärztlichen Urtheil vorzubehalten; vom chemischen Standpunkt würde allenfalls noch die Erwägung Platz greifen dürfen, ob nicht — wenn wirklich der Schwerpunkt bei so »rein chemischen« Dingen wie Eisenvitriol und Schwefelsäure zu suchen — die »chemische Fabrik« mit ähnlich gutem Erfolg als Nothhelfer eintreten könnte.

---

[1]) A. a. O. — Vergleiche weiter oben Seite 412.

[2]) Die Mehrzahl der betreffenden Analysen nimmt Bezug auf die Badeanstalt von Dr. Loimann, der seinerseits praktischer Arzt an dem Badeort ist — eine Sachlage, angesichts derer vollste Objectivität zu erwarten, fast mehr sein würde, als menschlich verlangt werden kann.

Tabelle
Analysen von

	Bestandtheile	in Procenten der trocknen Moorerde			
		Nicht verwittert		Verwittert	
Bei Behandlung der lufttrocknen Feinerde mit heisser Salzsäure von 1,15 specifischem Gewicht gingen von mineralischen Stoffen in Lösung:	Eisenoxyd	3,4169[1])		4,4203	
	Eisenoxydul . . .	0,5128		0,8925	
	Manganoxyduloxyd .	0,0391		0,0301	
	Manganoxydul . .	0,0080		0,0115	
	Kobaltoxyd . . .	—		Spuren	
	Thonerde	0,7434		1,0265	
	Kalk	3,2975		3,0725	
	Magnesia	0,3201		0,3037	
	Kali	0,0557		0,0753	
	Natron	0,1124		0,0535	
	Chlor	—		—	
	Schwefelsäure (SO_3)	5,5140		9,8655	
	Phosphorsäure (P_2O_5)	0,1600		0,1216	
	Kieselsäure . . .	0,0960		0,0480	
	Kohlensäure . . .	0,2385		0,3640	
	Im Ganzen . . .		14,5144		20,2850
Unlösliche Mineralstoffe	Zweifach Schwefeleisen	13,5652		1,2315	
	Freier Schwefel . .	0,3866		0,0391	
	Quarzsand, Thon etc.	8,9329		28,2918	
	Im Ganzen . . .		22,8847		29,5624
Organische und flüchtige Bestandtheile	Ammoniak	0,0323		0,0647	
	Ameisensäure . . .	0,0584		Spuren	
	Gerbsäure	Spuren		Spuren	
	Humussäuren . . .	17,7280		18,8450	
	Humin	13,2983		7,8700	
	Wachs	1,3080		1,0260	
	Harz	0,3480		0,6610	
	Im Ganzen . . .		32,7730		28,4667
Unzersetzte Pflanzensubstanz u. Verlust		29,8279	29,8279	21,6859	21,6859
—	—	100.0000	100,0000	100.0000	100,0000

[1]) Dass eine Abrundung der (selbstverständlich nicht überall bis zur letzten Stelle verlässlichen) Zahlen unterblieb, dürfte keiner Missdeutung begegnen.

I.

Pyrmonter Moorerde.

Davon löslich in reinem Wasser		Lösbar durch Salzsäure (abzüglich des durch Wasser allein bereits Lösbaren)	
Nicht verwittert	Verwittert	Nicht verwittert	Verwittert
Spuren	0,6586	3,4169	3,7617
0,5128	0.8925	—	—
—	—	0,0391	0,0301
0,0080	0,0115	—	—
—	Spuren	—	—
0,0246	0,3479	0,7188	0,6786
0,7353	0.6600	2,5622	2,4125
0,0721	0,1981	0,2480	0,1056
0,0054	0,0123	0,0503	0,0630
0,0439	0,0278	0,0685	0,0257
Spuren	Spuren	—	—
2,1692	5,2351	3,3448	4,6304
0,0021	0,0019	0,1579	0,1197
0,0186	0.0423	0,0774	0,0057
Spuren	Spuren	0,2385	0,3640
3,5920	8,0880	10,9224	12,1970
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
0,0095	0.0464	—	—
0,0584	Spuren	—	—
Spuren	Spuren	—	—
0,9085	1,7575	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
0,9764	1,8039		
—	—	—	—
4,5684 4.5684	9,8919 9.8919	—	—

Tabelle II.

Analysen von Pyrmonter Moorerde,

nach näheren Bestandtheilen u. s. w. verrechnet pro 1000 Gewichts-Theile Trockensubstanz.

	Nicht verwittert		Verwittert	
Schwefelsaures Eisenoxyd	Spuren		16,469	
„ Eisenoxydul	10,828		18,846	
„ Manganoxydul	0,170		0,245	
„ Kobaltoxydul	—		Spuren	
Schwefelsaure Thonerde	0,825		11,654	
„ Magnesia	2,165		5,946	
Schwefelsaurer Kalk	17,864		16,034	
Saures schwefelsaures Natron	1,571		0,995	
„ „ Kali	0,146		0,332	
Freie Schwefelsäure (SO_3)	2,144		9,917	
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,021		0,019	
Kieselsäure	0,186		0,423	
Chlor	Spuren		Spuren	
Summe der in Wasser löslichen Mineralbestandtheile		35,920		80,880
Eisenoxyd	34,169		37,617	
Manganoxyduloxyd	0,391		0,301	
Kobaltoxyd	—		Spuren	
Thonerde	7,188		6,786	
Kalk	25,622		24,125	
Magnesia	2,480		1,056	
Kali	0,503		0,630	
Natron	0,685		0,257	
Schwefelsäure	33,448		46,304	
Phosphorsäure	1,579		1,197	
Kieselsäure	0,774		0,057	
Kohlensäure	2,385		3,640	
Summe der in Salzsäure löslichen Mineralstoffe		109,224		121,970
Zweifach Schwefeleisen	135,652		12,315	
Freier Schwefel	3,866		0,391	
Quarzsand, Thon etc.	89,329		282,918	
Unlösliche, bezw. erst durch Verwitterung löslich werdende Mineralstoffe		228,847		295,624
	(373,991)	(373,991)	(498,474)	(498,474)

	Nicht verwittert		Verwittert	
Uebertrag . .	(373,991)	(373,991)	(498,474)	(498,474)
Ammoniak	0,095		0,464	
Ameisensäure	0,584		Spuren	
Gerbsäure	Spuren		Spuren	
Humussäuren (Quellsäure etc.) . . .	9,085		17,575	
Organische resp. flüchtige Stoffe, direct löslich in Wasser . . .		9,764		18,039
Ammoniak	0,228		0,183	
Humussäuren	168,195		170,875	
Humin	132,983		78,700	
Wachs	13,080		10,260	
Harz	3,480		6,610	
Organische etc. Stoffe, ganz resp. einstweilen unlösbar für Wasser		317,966		266,628
Unzersetzte Pflanzensubstanz und Analysenverlust	298,279	298,279	216,859	216,859
	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000
Gesammt-Stickstoffgehalt	22,38		15,62	
Wasser-Aufsaugungsvermögen . . .	3338		1773	

Poppelsdorf, Juli 1899.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaction mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen.

Von

Dr. Raffaele Cimmino.

(Aus dem hygienischen Institut der Kgl. Universität Neapel.)

Die Hofmann'sche Reaction der Salpetersäure mit Diphenylamin [1]), welche von R. Böttger [2]) zum ersten Mal in die Wasseruntersuchung eingeführt wurde, ist bis jetzt in verschiedener Weise ausgeführt worden,

1) Annalen d. Chemie u. Pharm. **132**, 160.
2) Jahresberichte d. Chemie **1875**, S. 918.



wie man es leicht aus den Angaben von Wolffhügel[1]), Tiemann und Gärtner[2]), Emmerich und Trillich[3]) ersehen kann.

Nach allen diesen Verfahren muss man darauf achten, dass das Wasser sich nicht mit dem Reagens vermischt, da sonst die Berührungslinie zerstört wird, wo die Reaction am deutlichsten sichtbar ist. Wie ich mich selbst habe überzeugen können, ist die Verschiedenheit der Ausführung nicht ohne Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaction, besonders wenn nur Spuren von Salpetersäure vorhanden sind.

Es ist mir nun gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das weit empfindlicher ist als die bis jetzt bekannten, von denen ich, auf Grund von mir angestellter, vergleichender Untersuchungen, das von Emmerich und Trillich für das empfindlichste halte, da man nach diesem noch Salpetersäure in einer Verdünnung von 1:100000 nachweisen kann. Am wenigsten empfindlich erwies sich das Wolffhügel'sche Verfahren.

Durch die Arbeit von Merz und Weith[4]) wissen wir, dass ein Gemisch von Diphenylamin und Schwefelsäure mit chlorsaurem Kali, dem man Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt hat, eine sehr empfindliche Reaction gibt. Laar[5]) erhielt dieselben Resultate nicht nur mit chlorsaurem Kali, sondern auch mit Bromsäure und Jodsäure. Die Bedeutung des Chlors bei dieser Reaction wurde besonders von Hager[6]) nachgewiesen, der die Hofmann'sche Reaction für den Nachweis des Chlors verwandte. Auch Müller[7]) gibt an, dass wohl Brom- und Jodwassersoffsäure, nicht aber Chlorwasserstoffsäure störend auf die Diphenylaminreaction mit Salpetersäure wirken.

Auf Grund dieser Beobachtungen schien mir die Methode des Nachweises der Salpetersäure mittelst Diphenylamins verbesserungsfähig. Vor allem war natürlich einerseits festzustellen, in welcher Verdünnung die Salzsäure besser wirkte, und andererseits, ob bei dieser Aenderung der Reaction noch andere Substanzen ausser Salpetersäure dieselbe Färbung hervorrufen.

---

[1]) Wolffhügel, Handbuch d. Hygiene. II. Theil Wasserversorgung, 1882, S. 179.

[2]) Tiemann-Gärtner, Untersuchung des Wassers, 1889, S. 39.

[3]) Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, 1892, S. 96.

[4]) Jahresberichte d. Chemie 1872, S. 284.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1882, S. 2089.

[6]) Jahresberichte d. Chemie 1885, S. 1898.

[7]) Chem. Centralblatt 1890, S. 143.

Schliesslich musste man sich noch überzeugen, dass diese Methode auch für Wasseruntersuchungen brauchbar ist.

Durch eingehende Prüfung der verschiedenen Möglichkeiten gelangte ich zu folgenden Ergebnissen:

1. Die grösste Empfindlichkeit wird erreicht beim Zusatz von nur einigen Tropfen einer 5—10procentigen Salzsäure. Dabei ist es nicht nöthig, auf die Berührungslinie des Wassers mit dem Reagens zu achten, denn bei der intensiven Reaction färbt sich die ganze Flüssigkeitsmenge diffus blau.
2. Kein anderer Bestandtheil des Wassers gibt dieselbe Reaction.

Um von den in Betracht kommenden Reagentien nicht mehr als nöthig zu brauchen, benutzte ich gleich eine Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in 5procentiger Salzsäure, so dass sich das ganze Verfahren folgendermaassen gestaltet: In ein Reagensglas giesst man 1 *cc* des zu untersuchenden Wassers, dazu 3—4 Tropfen der Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in Salzsäure; nun fügt man 2 *cc* concentrirte Schwefelsäure hinzu und schüttelt ordentlich durch. Bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich die ganze Flüssigkeit diffus blau; die Empfindlichkeit der Reaction bleibt bestehen, selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure von 1:1000000.

Neapel, 20. April 1899.

Zur Bestimmung der Alkalien in Brunnenwassern.

Von

E. Bohlig.

Die Bestimmung der Alkalien in Brunnenwassern ist immer eine etwas umständliche Arbeit, die schon bedeutende Mengen Wasser zu verdampfen gebietet.

Auf folgende Weise wird man ziemlich einfach und sicher seinen Zweck erreichen.

Man verdampft in einer grösseren Porzellanschale (man wählt sie deshalb vielmal grösser als der zu verdampfende Inhalt, um Verlusten vorzubeugen) etwa 500 *cc* des zu untersuchenden Wassers über der freien Gasflamme auf ein kleines Volum (etwa 50 *cc*), setzt 10 Tropfen oder so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass eine stark saure Reaction entsteht.

Indem man jetzt die Porzellanschale am besten durch Untersetzen einer dünnen Kupferschale vor directer Flamme schützt, erhitzt man ohne Kochen weiter bis zur völligen Trockne und unterbricht die Heizung erst, nachdem man die schweren Dämpfe der Schwefelsäure aus der Schale aufsteigen sieht und somit sicher ist, dass alle Salz- und Salpetersäure etc. ausgetrieben ist.

Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Schale mit etwa 150 *cc* reinem Wasser in eine 200 *cc* haltende Glasflasche sorgfältig über, gibt etwas aufgeweichten, chemisch reinen kohlensauren Baryt hinzu und leitet nun einen kräftigen Strom reiner, gewaschener Kohlensäure so lange hinein, als nach kräftigem Schütteln bei aufgesetztem Finger noch Absorption zu verspüren ist.

Die Schwefelsäure der Sulfate ist nunmehr in schwefelsauren Baryt übergeführt, und alle vorher mit der Schwefelsäure verbundenen Basen sind als doppelt kohlensaure Salze vorhanden. Man filtrirt ab, wäscht gut nach und dampft die Flüssigkeit ohne Kochen bei 130—140° C. vollkommen zur Trockne.

Den noch kurze Zeit so erhitzten Rückstand digerirt man nach dem Erkalten mit 50 *cc* eines Gemisches von gleichen Theilen Alkohol und destillirtem Wasser, welches nur die kohlensauren Alkalien auflöst, während alle andern Basen als kohlensaure Salze ungelöst zurückbleiben. Nach der Filtration titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und erfährt so den Gesammtgehalt an Chloralkalien. Durch Versetzen mit Salzsäure und Platinchlorid, Eindampfen zur Trockne und Wiederaufnehmen mit Alkohol lässt sich das Kalium bestimmen, und daraus dann der Gehalt an Natrium berechnen.

Die Genauigkeit dieser Bestimmung hängt natürlich von der Unlöslichkeit der Erdcarbonate in dem Gemisch von Alkohol und Wasser ab.

Behandelt man die alkalifreien Sulfate des Kalks und der Magnesia in angegebener Weise, so resultirt zuletzt eine Lösung, die durch den ersten Tropfen $^1/_{10}$ Normalsalzsäure stark saure Reaction annimmt. Die Fehlergrenze liegt also selbst bei nur 1 Liter verarbeiteten Wassers noch unterhalb eines Milligramms.

Ueber eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen.

Von

F. Röhmann und F. Steinitz.

Die üblichen Methoden, Eisen in organischen Substanzen quantitativ zu bestimmen, gehen durchweg von der Verbrennung der Substanz im Platintiegel aus. Da es sich meistens um relativ und absolut sehr geringe Eisenmengen handelt, so bedarf es stets einer Einäscherung von grossen Mengen der Substanz, und eine solche bringt mannigfache Schwierigkeiten mit sich. Es muss daher als ein grosser Fortschritt begrüsst werden, dass Neumann[1]) eine Methode veröffentlicht hat, organische Substanzen auch in grösseren Mengen mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat zu zerstören. Je nach der Menge wird die aufzuschliessende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im Ganzen etwa eben so viele Gramme als Cubikcentimeter der Säure) so lange über starker Flamme im Kolben aus Jenenser Glas erhitzt, bis eine hellgelbe, klare Flüssigkeit resultirt.

An diese Art der Substanzzerstörung lässt sich nun folgende, relativ bequeme Art der Eisenbestimmung anschliessen. Die Lösung, welche nach dem Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt, wird unter Erwärmen mit wenig Wasser verdünnt und in ein höchstens 150 *cc* fassendes Kochfläschchen gebracht; darauf wird sie mit concentrirtem Ammoniak alkalisch gemacht; fürchtet man, dass das Volumen des Kochfläschcheninhaltes zu gross werden sollte, so kann man auch gasförmiges Ammoniak einleiten. Nach Hinzufügen von etwas Salmiaklösung versetzt man die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen farblosen Schwefelammons und füllt bis zum Hals der Flasche mit Wasser auf. Der sich bildende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach sechsstündigem oder längerem Stehen in der Wärme auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Lösung, dann zum Schlusse der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht wird. Bedient man sich dabei geringer Druckdifferenz, so kann man die ganze Flüssigkeit binnen weniger Minuten filtriren. Nachdem so das Schwefeleisen von den gröbsten Salzmassen befreit ist, wird der Filterinhalt

---

[1]) Archiv f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtheil. 1897, S. 552.

durch Uebergiessen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren des Schwefeleisens enthaltende Fläschchen filtrirt, und das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Nun wird dasselbe in einer grösseren Platinschale verascht; die minimalen Spuren von Eisenoxyd, welche von dem Filter festgehalten wurden, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptlösung durch Kochen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Cubikcentimeter eingeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht, und darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schliesslich wird mit einem eisenfreien Zinkstäbchen [1]) reducirt und in der Schale mit Chamäleonlösung titrirt. Die Reduction erfolgt stets sehr energisch; nach einer halben Stunde kann sie durch Herausfischen des Zinkstabes mittelst Porzellanlöffels unterbrochen werden. Dabei sind nur Bruchtheile eines Grammes Zink in Lösung gegangen.

Auf diese Weise kann man bequem Eisen in den getrockneten Organen bestimmen. Auch für die Analyse des Kothes ist die Methode anwendbar. Freilich bilden sich bei der Aufschliessung des getrockneten Kothes erhebliche Mengen schwefelsauren Kalkes, die bei Verdünnung mit Wasser ausfallen und die Lösung stark trüben. Filtrirt man, so erhält man zwar ein klares Filtrat; das Eisen ist aber auch bei sorgfältigstem Auswaschen des Filters nicht quantitativ in das Filtrat zu bekommen; selbst wenn dasselbe säurefrei abfliesst, schwärzt sich der Filterinhalt beim Uebergiessen mit Schwefelammon noch intensiv. Es ist deswegen am Gerathensten, die aufgeschlossene Kothlösung nicht zu filtriren, sondern das Eisen in der trüben Lösung zu fällen. Der Gyps löst sich in der Wärme theils wieder auf, theils kommt er mit dem Schwefeleisen zusammen auf das Filter; nach dem Veraschen im Platintiegel wird er durch das Kaliumbisulfat mit aufgeschlossen und in Lösung gebracht.

Für die Bestimmung des Eisens im Harn muss die beschriebene Methode folgendermaassen modificirt werden. Der Harn (300—400 *cc*) wird im Kolben aus Jenenser Glas mit 25—30 *cc* reiner rauchender Salpetersäure versetzt und über starker Flamme auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügung von 20—30 *cc* concentrirter Schwefelsäure, eventuell noch mit Hülfe einiger Gramme Ammonnitrat, wird

---

[1]) Von E. Merck in Darmstadt zu beziehen.

dann bis zu Ende erhitzt. Hat man so innerhalb $^3/_4$ Stunden den Harn aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei anderen Substanzen.

Die durch Aufschliessen der Substanz erhaltene Lösung direct in den Platintiegel zu bringen, zu reduciren und zu titriren, ist leider nicht angängig, weil die bei der Aufschliessung gebildeten grossen Massen Ammonsulfat eine energische Reduction verhindern.

Zum Schlusse einige Beispiele für die Brauchbarkeit der Methode:

1. 0,0598 *g* Eisenammoniakalaun gelöst, gefällt u. s. w., reduciren 9,05 *cc* Chamäleonlösung, entsprechend 8,59 *mg* Eisen. Berechnet 8,54 *mg* Eisen.
2. 3,4563 *g* »Vitellin Höchst«, aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 1,5 *cc* Chamäleonlösung (= 1,3 *mg* Eisen), entsprechend 0,0376 % Eisen.
3. 2,9268 *g* desselben Präparates zusammen mit 0,0617 *g* Eisenammoniakalaun aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 11 *cc* Chamäleonlösung. Gefunden für Vitellin 0,0368 % Eisen.
4. 4,1706 *g* getrocknete Hundeleber, aufgeschlossen u. s. w., verbrauchen 3,6 *cc* Chamäleonlösung (= 3,48 *mg* Eisen). Die Hundeleber enthält also 0,0835 % Eisen.
5. 4,7155 *g* derselben Leber, aufgeschlossen u. s. w., verbrauchen 4,1 *cc* Chamäleonlösung (= 3,96 *mg* Eisen). Die Hundeleber enthält also 0,0841 % Eisen.
6. 240 *cc* Harn eines 8 *kg* schweren Hundes (etwas mehr als die Tagesmenge) mit 30 *cc* Salpetersäure eingedampft, mit 30 *cc* Schwefelsäure und 5 *g* Ammoniumnitrat aufgeschlossen. Verbraucht 1 *cc* Chamäleonlösung = 0,86 *mg* Eisen, entsprechend 0,71 *mg* Eisen in der Tagesmenge.
7. 1,6276 *g* Hungerkoth eines 16 *kg* schweren Hundes aufgeschlossen u. s. w. Verbraucht 3,6 *cc* Chamäleonlösung = 3,58 *mg* Eisen. Im Koth von 7 Tagen (19,8 *g*) 42,7 *mg* Eisen.

Breslau, chemisches Laboratorium des physiologischen Instituts.

Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin.

Von

G. Benz.

Es gilt als feststehende Thatsache, dass man die Trockensubstanz des Glycerins und glycerinhaltiger Abdampfrückstände nicht in gewöhnlicher Weise durch Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 100° bestimmen kann, da das Glycerin schon bei dieser Temperatur sich zu verflüchtigen beginnt. F. Gantter[1]) hat nun experimentell nachgewiesen, dass das Glycerin weder mit Wasser- noch mit Alkoholdämpfen flüchtig ist, sondern sich erst dann verflüchtigt, wenn das Wasser oder der Alkohol bereits vollständig verdampft sind. Diese Erscheinung erklärt sich leicht bei genauer Beobachtung des Vorgangs der Verflüchtigung des Glycerins bei dessen Destillation im Vacuum.

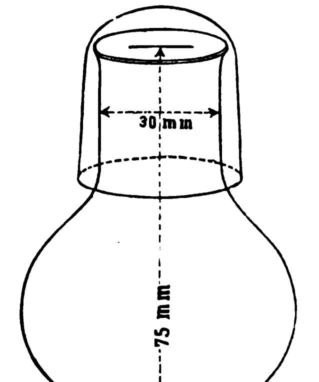
Man sieht hier, dass das Glycerin sich nicht etwa wie Wasser vollständig in Dampf verwandelt und sich dann in der Vorlage, verflüssigt, ansammelt, sondern man bemerkt, dass sich der Hals der Vorlage zuerst mit einem feinen Hauch allmählich grösser werdender Tröpfchen beschlägt, die sich nach und nach zu grösseren Tropfen und schliesslich zu einer träge fliessenden Flüssigkeit vereinigen, so dass, wenn der Hals der Vorlage lang genug ist, sämmtliches übergegangene Glycerin im Halse bleibt, während sich in der Vorlage selbst keine Spur von Glycerin ansammelt. Will man sämmtliches übergegangene Glycerin in die Vorlage bekommen, so gelingt dies nur dadurch, dass man die beschlagenen Stellen des Halses der Vorlage direct mit der Flamme erwärmt und so das Glycerin von einer Stelle zur anderen bis in die Vorlage treibt. Die Verflüchtigung des Glycerins ist daher kein eigentlicher Destillationsvorgang, sondern vielmehr einer Sublimation zu vergleichen. Dieselbe Beobachtung macht man, wenn man Glycerin in einem gewöhnlichen Kochkolben im Trockenschrank bei 100° trocknet. Man sieht dann an der Wandung desselben keinen Beschlag, so lange das Wasser noch nicht vollständig verdampft ist; ist dies aber geschehen, so bemerkt man, dass nach einiger Zeit der Bauch des Kölbchens sich mit einem äusserst zarten Hauche beschlägt, der sich bei fortgesetztem Trocknen schliesslich bis in den Hals des Kölbchens zieht. Dieser Hauch bleibt lange Zeit selbst bei 105° stehen, ein Beweis, dass derselbe nicht aus Wasser- sondern aus Glycerintröpfchen besteht. Setzt

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 423.

man das Erwärmen im Trockenschrank lange genug fort, so zieht sich ein Theil des Glycerins bis an den Rand des Kölbchens und schliesslich auch darüber hinaus. Dies wird um so früher eintreten, je niedriger das Gefäss ist, in dem das Trocknen vorgenommen wird. Diese Erscheinung macht es leicht erklärlich, warum es nicht gelingt, Glycerin und glycerinhaltige Extracte in flachen Schalen bei 100^0 bis zum constanten Gewicht zu trocknen, und zeigt, dass dieselben zu diesem Zweck gänzlich ungeeignet sind.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz in Glycerin und glycerinhaltigen Extracten muss daher das Trockengefäss so eingerichtet sein, dass, nach dem vollständigen Verjagen das Wassers, das unmittelbar darauf sublimirende Glycerin im Gefäss zurückbehalten wird. Man erreicht dies einfach dadurch, dass man das Glycerin in einem weithalsigen Kochkölbchen trocknet und dasselbe während des Trocknens mit einer nicht dicht schliessenden Glaskappe in der aus nebenstehender Fig. 31 ersichtlichen Weise bedeckt. Die Glaskappe sitzt auf dem Rande des Kölbchens auf und reicht bis nahe zum Bauche desselben herab. Die Wirkung dieser Vorrichtung ist nach obiger Ausführung ohne weiteres klar. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird zunächst in dem weithalsigen Kölbchen auf dem Wasserbade bis zur Dickflüssigkeit eingedampft, worauf das Kölbchen mit der Glaskappe bedeckt und in den Trockenschrank gestellt wird. Die Wasserdämpfe entweichen vollends durch die nicht dicht schliessende Glaskappe, während der feine Glycerinhauch an der Gefässwand hängen bleibt und durch die Glaskappe am Entweichen aus dem Halse des Kölbchens verhindert wird.

Fig. 31.



Durch diese Vorrichtung gelingt es leicht, reines Glycerin oder glycerinhaltige Extracte im Trockenschrank bei 100^0 bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Als Beispiel für den Verlauf des Trocknens

nach dieser Methode führe ich folgende, aus einer grossen Reihe von Trockensubstanzbestimmungen in reinen Glycerinproben erhaltenen Resultate an:

Abgewogene Menge Glycerin *mg*	Trockensubstanz bei 100⁰ in Milligrammen nach Stunden:					
	1/2	2	4	5	6	7
708,7	687	622,5	618,5	618	617,5	617,5 = 87,13 %
747,5	666	656,3	654	652	652	652 = 87,22 „
558	—	485	478	477	477	477 = 85,48 „
540	—	465	464	462	462	462 = 85,55 „

Hieraus ergibt sich, dass reines Glycerin im bedeckten Wägeglas bis zum constanten Gewicht, welches nach fünfstündigem Trocknen erreicht wird, getrocknet werden kann.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass man auf diese Weise Glycerin sogar bei 110⁰ bis zum constanten Gewicht trocknen kann. Man wird sich mittelst dieses Wägeglases auch sehr leicht davon überzeugen, dass Glycerin beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist; denn, wenn man eine gewogene Menge von bei 100⁰ bis zum constanten Gewichte getrockneten Glycerins in Wasser löst, eindampft und wie beschrieben bei 100⁰ trocknet, so findet man genau das ursprüngliche Gewicht wieder.

Heilbronn a. N., Laboratorium des Verfassers.

Honiganalysen.

Von

C. Hoitsema.

Genaue Kenntnisse der Zusammensetzung und der Eigenschaften reiner Naturhonige, welche uns in den Stand setzen, letztere von in geringerem oder grösserem Maasse mit anderen, süss schmeckenden Natur- und Industrieproducten (Stärke-Zucker und -Syrup, Rohrzucker, Melasse, Invertzucker und andere, auch Wasser) versetzter Handelswaare unterscheiden zu können, sind für die Zukunft der Bienenzucht von erheblicher Wichtigkeit. Von meinem Vorhaben, die verschiedenen vorgeschlagenen und geprüften Unterscheidungsmerkmale von reinem Naturhonig und dem mit anderen Stoffen vermischtem zu erproben an sicher echtem Bienenhonig von bekannter Herkunft und an Gemischen des letzteren mit anderweitigen Stoffen, konnte ich in Folge besonderer Umstände nur einen Theil zur Ausführung bringen.

Die Analysen einiger unzweifelhaft echten Honigsorten theile ich hier mit. Ausser einigen Mischhonigen ist jeder Honig grösstentheils aus einer und derselben Blüthenart gesammelt; die Herkunft ist jedesmal angegeben.

Folgende Bestimmungen sind ausgeführt worden:

1. Specifisches Gewicht. 25 *g* wurden in 50 *g* warmem Wasser gelöst, gekühlt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter (Siehe 2) filtrirt; im Filtrat wurde bei 15° mit der Westphal'schen Wage das specifische Gewicht bestimmt.
2. Pollen und Wachs. Das Filter von 1 wurde mit warmem Wasser nachgespült, getrocknet (100°) und gewogen.
3. Wassergehalt. Ungefähr 5 *g* wurden genau auf einem Uhrglas gewogen, in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht, bis kein Verlust an Gewicht mehr stattfand. Hierzu sind mindestens einige Wochen nöthig; ich ziehe jedoch diese langwierige Methode einer Trocknung durch Erwärmen vor, bei welcher jedenfalls Zersetzungen eintreten.

4. Polarisation (nach König[1]). 10 g wurden in lauwarmem Wasser gelöst, gekühlt, auf 100 cc gebracht, mit Bleiessig und Natriumsulfat versetzt, filtrirt und bei 15° im Mitscherlich'schen Polarisationsapparat untersucht.

5. Asche. 20 g wurden in einer geräumigen Platinschale stundenlang auf kleiner Flamme eingetrocknet, dann wurde die Hitze nur sehr allmählich gesteigert, verkohlt und lange Zeit über dem Dreibrenner im Chamottering geglüht.

6. Reducirender Zucker und Rohrzucker. 10 g wurden in warmem Wasser gelöst, gekühlt und auf 500 cc gebracht. Die Flüssigkeit wurde in zwei Hälften getheilt, die erste Hälfte wieder auf 500 cc gebracht und darin mit Fehling'scher Flüssigkeit (50 cc) der reducirende Zucker bestimmt. Die andere Hälfte wurde mit 5 cc Salzsäure (specifisches Gewicht 1,12) eine halbe Stunde in kochendes Wasser gesetzt, nach dem Abkühlen auf 500 cc aufgefüllt, und jetzt wieder ihre Reductionsfähigkeit bestimmt. Die Differenz der beiden Werthe wurde auf Rohrzucker berechnet.

Folgende (1898er) Honigmuster sind untersucht worden; die Gewinnungsart aus den Waben füge ich hinzu, auch die Consistenz.

1.	Buchweizenhonig	(Schleuderhonig),	dick syrupartig.
2.	«	(Leckhonig)	« «
3.	«	(Presshonig),	syrupartig.
4.	«	(Leckhonig),	dick syrupartig.
5.	Haidehonig	(Presshonig),	syrupartig.
6.	«	(Leckhonig)	dick syrupartig.
7.	«	(Presshonig),	dünn «
8.	«	(Seimhonig),	syrupartig.
9.	Lindenhonig,	(Schleuderhonig)	feste Masse.

10. Ein Honig von fester Consistenz, unbekannter Herkunft.

Die erhaltenen Resultate habe ich in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

[1]) Unters. landw. u. gew. wicht. Stoffe, 1898, S. 474.

Nummer	Farbe	Specifisches Gewicht	Wasser %	Polarisation	Asche %	Pollen und Wachs %	Reducirender Zucker %	Rohrzucker %
1	Dunkelbraun	1,140	17,8	— 5,0	0,12	0,04	74,4	0,7
2	"	1,110	11,8	— 9,1	0,13	0,18	73,1	0,2
3	"	1,113	8,3	— 5,0	—	0,35	74,2	1,3
4	Braun	1,105	16,2	— 3,3	0,20	0,12	72,2	1,2
5	Gelbbraun	1,111	10,9	— 7,1	0,34	0,02	72,6	0,5
6	"	1,112	13,7	— 7,0	0,29	0,13	73,3	2,1
7	"	1,102	15,9	— 5,7	0,33	0,08	71,2	1,3
8	"	1,110	12,6	— 5,2	0,24	0,46	73,1	—
9	Hellgelb	1,115	14,9	— 3,1	0,24	0,02	72,6	2,6
10	"	1,112	8,9	— 3,0	0,20	0,12	73,3	6,4

Das specifische Gewicht ist in zwei Fällen unter 1,11, welche Zahl König (a. a. O. S. 479) als unterste Grenze [1]) für eine Lösung 1 : 2 annimmt. Der höchste Wassergehalt würde auf etwa 20 % zu setzen sein. Die Bestimmung des reducirenden Zuckers gibt wenig und unregelmässig abweichende Resultate für die von verschiedenen Blumen stammenden Honigarten. Diese sind hauptsächlich nach Farbe, Geruch und Geschmack, einigermaassen mikroskopisch [2]), aber noch nicht auf chemischem Wege zu unterscheiden.

Breda.

---

1) Man findet selbst 1,12 als Grenze angenommen. Revue internat. des falsificat. 8, 120, 1892. Auch hier wird der Wassergehalt < 20 % gesetzt.

2) Dieterich, Pharm. Centralhalle 1895, 42. — Pfister, Forschungsberichte f. Lebensmittel etc. 1896, 1.

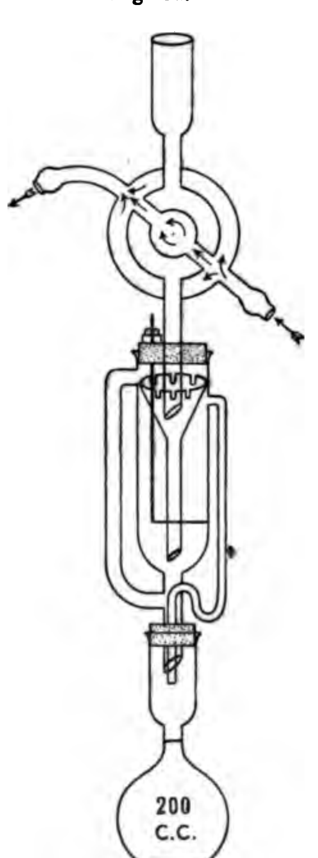
Verbesserter Soxhlet'scher Rückflusskühler aus Glas.

Von

Christ. Kob & Co., Stützerbach.

Nach dem Princip des Soxhlet'schen Kugelkühlers haben wir für analytische Extractionsapparate einen neuen Kühler construirt, welcher vor ersterem den Vorzug der doppelten Kühlung besitzt und sich dadurch speciell für Aetherextractionen eignet. Da beim Soxhlet'schen Kühler die Kühlfläche, welche die Aetherdämpfe bestreichen, eine verhältnissmässig kleine und bei energischer Erwärmung des Extractionsmittels zur Condensirung der Dämpfe nicht ausreichend ist, so wandte für solche Operationen F. W. Aston[1]) bei seinem Kühler das Princip der doppelten Kühlung an, indem er das für die innere Kühlung benutzte Wasser nochmals über die äussere Kugel leitete. Dieser Kühlapparat besitzt jedoch den Nachtheil, dass bei Erschütterungen irgend welcher Art das Kühlwasser leicht über die äussere Schale läuft und so die Analyse gefährdet. Unser Apparat bietet vor letzterem den Vortheil einer grösseren Sicherheit in der Handhabung und vor dem ursprünglichen Soxhlet'schen den einer intensiveren Wirkung durch Innen- und Aussenkühlung. Wir haben ihn in der Figur 32 in Verbindung mit dem Kurbatow'schen Extractionsapparat dargestellt.

Fig. 32.



Er besteht aus 3 concentrischen Kugeln. Der Zwischenraum zwischen der äusseren und mittleren Kugel ist durch Rohre mit dem Hohlraum der inneren Kugel verbunden. Das Kühlwasser circulirt in

---

1) Chem. Repert. 1899, No. 18.

der Richtung der Pfeile. Die abzukühlenden Dämpfe befinden sich zwischen der inneren und mittleren Kugel und werden dadurch gleichzeitig von zwei Seiten abgekühlt, wodurch eine sehr energische Wirkung erzielt wird.

Der Kühler, mit welchem in unserer Fabrik Versuche angestellt wurden, hat sich als sehr vortheilhaft erwiesen und kann, da er aus einem Stück angefertigt und sehr handlich ist, den Herren Chemikern bestens empfohlen werden. Er eignet sich speciell für Aetherextractionen nach der Soxhlet'schen Methode.

Wir haben auch für den gewöhnlichen Ablaufkühler durch Einschmelzen einer Kühlröhre innerhalb des Ablaufrohres das Princip der doppelten Kühlung angewandt und durch die dadurch entstandene energische Kühlung erreicht, dass bei gleicher Wirkung Ablaufkühler von bedeutend geringerer Länge als bisher angewandt werden können.

Beide Kühler, deren Alleinverfertiger wir sind, können in jeder gewünschten Grösse von unserer Firma bezogen werden.

Ein billiger Korkbohrer-Schärfer.

Von

Dr. W. Lenz.

(Briefliche Mittheilung.)

Seit vielen Jahren benutze ich zum Schärfen der bekannten messingnen Korkbohrer-Röhren eine gewöhnliche Scheere. Der spitze Schenkel derselben wird so weit in die Röhre eingeführt als möglich, das heisst, bis Schneide und Rücken des Scheerenschenkels den Durchmesser des Korkbohrer-Rohres unten, an dem schneidenden Ende des Korkbohrers, ausfüllen. Alsdann wird die Scheere locker geschlossen, der zweite Schenkel derselben also mit der Schneide gegen das zu schärfende Ende des Korkbohrers ohne besonderen Druck angelegt. Wenn man nun die Scheere mit der einen Hand leicht aber stetig hält und das Korkbohrerrohr mit der anderen Hand gegen die Schärfe des äusseren Scheerenschenkels dreht, so wird durch dieses Drehen bei angelegter Scheerenschneide die Röhre angeschärft. Für Korkbohrer von grösserem Durchmesser als dem des spitzen Schenkels der Scheere ergibt sich die Handhabung von selbst. Bei der kleinsten Nummer der Korkbohrer-Röhren pflegen kleine spitze, sogenannte Nagelscheeren immer noch zu genügen. Die-

käuflichen Korkbohrer-Schärfer[1]) haben mich nicht befriedigt; dieses einfache Verfahren hat stets die besten Ergebnisse gezeitigt. Es ist ausserdem so leicht und überall ohne Weiteres ausführbar, dass ich seither nie über stumpfe Korkbohrer — die Ursache vieler undichter Apparate — zu klagen gehabt habe.

Wiesbaden, im Juli 1899.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Die Anwendung des Natriums, Magnesiums und Aluminiums als Reductionsmittel bei qualitativen Arbeiten empfiehlt W. Hempel[2]) Das von dem Verfasser angegebene Verfahren hat vor der Löthrohranalyse den Vorzug, dass es auch dem weniger Geübten gelingt, eine schnelle und sichere Reduction auszuführen, ebenso ist es sicherer wie das Arbeiten mit Kohlenstäbchen.

Zur Ausführung eines Versuches schneidet man von einem Stück Natrium ein kleines Stückchen von der Grösse eines Hirsekorns ab. Dasselbe muss vollkommen blank sein; es wird auf ein Stückchen Papier von ungefähr 4 *qcm* gelegt und durch ein mit Petroleum befeuchtetes Messer zur Stärke des Papiers glatt gedrückt, worauf man die Substanz auf das Metall bringt, das Papier in der Mitte faltet und dann so aufrollt, dass das Natrium mit einer doppelten Lage Papier bedeckt ist. Der Ueberschuss an Papier wird abgeschnitten, die Probe ziemlich dicht mit einer Spirale von Blumendraht umwunden und so in den reducirend gestellten Bunsenbrenner gebracht, dass das Papier zu brennen anfängt. Die Reaction soll ziemlich lebhaft verlaufen, aber trotzdem keinen Substanzverlust bedingen. Nach beendeter Verbrennung wird nun die Probe sofort in das Innere der Flamme gebracht und langsam bis in das Brennerrohr gesenkt wo sie sich vollständig abkühlt und so vor Oxydation

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 240.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **16**, 22.

geschützt ist. Nach dem Erkalten wird die Flamme ausgelöscht und nun zunächst der Draht abgewickelt und der Rückstand in einem Achatmörser mit Wasser übergossen um das Aetznatron zu lösen. Reducirte Metalle finden sich als Körner vor, Kieselsäure als Silicium und Borsäure als Bor, meistens mit etwas Kohle gemengt. Der Rückstand wird zunächst mit etwas Salzsäure übergossen und das etwa auftretende Gas auf Schwefelwasserstoff geprüft. Die Prüfung auf Bor und Silicium führt man nach dem Abschlämmen, respective Waschen mit Wasser aus, indem man die Substanz auf ein Platinblech bringt und glüht, wobei Silicium und Bor theilweise zu unschmelzbarem Kieselsäureanhydrid, respective zu leicht schmelzbarem Bortrioxyd, verbrennen, gemischt mit schwarzem Silicium oder Bor, die man leicht als solche erkennt.

Für spectralanalytische Versuche empfiehlt es sich, statt des störenden Natriums Magnesium- oder Aluminiumpulver mit der Substanz zu mengen und in beschriebener Weise zu verfahren. Löst man den Reductionsrückstand in Salzsäure, so soll man die schönsten Flammenfärbungen erhalten, ohne dass Chlormagnesium oder Chloraluminium stören.

Feuchte Substanz wird zweckmässig vorher auf einem Platinblech getrocknet. Das Natriummetall empfiehlt Hempel in einer luftdichten Büchse aufzubewahren, Petroleum ist dann überflüssig.

Grössere Mengen Natrium und Substanz zusammenzuschmelzen, ist unthunlich und auch gefährlich. Ist es jedoch nöthig grössere Mengen zu reduciren, so mischt man Substanz und Reductionsmetall mit indifferenten Körpern. Natrium mengt man mit Kochsalz, Magnesium mit dessen Oxyd und Aluminium mit Aluminiumoxyd. In kleinen eisernen Tiegeln lassen sich Silicate in wenigen Secunden aufschliessen. Der Verfasser glaubt, dass bei Einhaltung zweckmässiger Mischungsverhältnisse seine Reaction sogar für quantitative Bestimmungen verwendbar ist.

Zur Bestimmung der Acidität oder Alkalinität in gefärbten Producten benutzt F. Jean[1]) ein neues Verfahren. Alkalische Substanzen werden mit Ammoniumsulfat versetzt und destillirt, das Ammoniak wird in üblicher Weise bestimmt. Saure Flüssigkeiten werden vorher mit einer gemessenen und überschüssigen Menge Normalalkali versetzt ehe man Ammoniumsulfat zufügt.[2])

---

1) Annales de Chim. anal. appl. 1897, S 445; durch Pharm. Centralhalle **39**, 169.

2) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 450.

Die Anwendung der Gerinnungserscheinungen bei Laboratoriumsarbeiten hat F. Fabris[1]) studirt. Wie man einerseits die Gerinnung von Eiweiss oder die Ausscheidung von Thonerdehydrat durch Ammoniak etc. zum Klären von Flüssigkeiten benutzen kann, um mit dem entstehenden Niederschlag vorhandene Trübungen mit niederzuschlagen, so kann man andererseits in einer ganzen Reihe von Fällen bekanntlich durch Zufügen an sich indifferenter Körper die compacte Ausscheidung mancher Niederschläge bewirken. Ammoniumnitrat lässt sich zum Beispiel zur Ausfällung von Baryumsulfat und Ammoniumphosphormolybdat benutzen. Die Fällung des Chlorsilbers bei dessen volumetrischer Bestimmung wird durch Aluminiumnitrat beschleunigt, Kobaltferridcyanid und Nickelsulfat werden in ammoniakalischer Lösung durch überschüssiges Ammonsalz gefällt und können filtrirt werden.

Sollen die Niederschläge abfiltrirt werden, so lässt sich das Gerinnungsmittel häufig nicht auswaschen, wohl aber durch ein anderes Salz verdrängen. So kann man häufig Kaliumverbindungen durch Ammoniumsalze entfernen, die bei der Gewichtsbestimmung ihrer Flüchtigkeit wegen meist nicht stören.

Zur Bestimmung der Löslichkeit fester Körper in leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei dem Siedepunkt der letzteren hat Heinrich Göckel[2]) eine Vorrichtung angegeben, bei welcher Verluste durch Verdampfen des Lösungsmittels während der Filtration ausgeschlossen sind.

Zum Auflösen der Substanz dient ein etwa 125 *cc* fassendes kurzhalsiges Kölbchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Eine Bohrung trägt das Rohr eines Rückflusskühlers. Die zweite Bohrung trägt eine zur Ableitung der gesättigten Lösung bestimmte Röhre, welche mit ihrem unteren etwas erweiterten und mit Watte gefüllten Ende in die Flüssigkeit des beschickten Kölbchens eintaucht und als Filter dient.

Dieses Ableitungsrohr ist mit einem Heizmantel umgeben, durch welchen man einen Strom heissen Wassers (1—2^0 über dem Siedepunkt des Lösungsmittels) hindurchleitet.

Ein zweites Kölbchen, welches zur Aufnahme und Wägung der gesättigten klaren Lösung dient, ist gleichfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Jede dieser Bohrungen trägt einen kleinen

---

[1]) Journ de Pharm. et de Chimie **7**, 346; durch Pharm. Centralhalle **39**, 358.
[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 173.

Vorstoss. Diese werden mitgewogen und dabei mit undurchbohrten Stopfen verschlossen. Während der Apparat in Thätigkeit ist, setzt man in den einen mit seinem Ende schräg aufwärts gerichteten Vorstoss das untere Ende des Röhrchens ein, welches die gesättigte Lösung aus dem ersten Kölbchen in das zweite überführen soll. Das obere Ende des zweiten verticalen Vorstosses ist mit einem Rückflusskühler verbunden.

Bei der Ausführung der Bestimmung wird in das Lösekölbchen die Substanz in gepulvertem Zustande, sowie eine zur Auflösung derselben nicht hinreichende Menge des Lösungsmittels gebracht, das Kölbchen mit Hülfe eines Wasserbades erhitzt und, um eine gewisse Bewegung der Flüssigkeit herbeizuführen, durch das obere Ende des auf das zweite Kölbchen aufgesetzten Kühlers ein Luftstrom eingeleitet, der aus dem zweiten Kölbchen durch das Abflussröhrchen und das Wattefilter hindurch in die siedende Flüssigkeit eintritt.

Nachdem man sicher sein kann, dass die Flüssigkeit gesättigt ist, unterbricht man die Verbindung des Gebläses mit dem oberen Ende des auf das Wägekölbchen aufgesetzten Kühlers und verbindet das Gebläse nun mit dem auf dem Lösekölbchen befindlichen Kühler. Hierdurch treibt man durch das Filter und das von aussen erwärmte Abflussröhrchen einen entsprechenden Theil der Lösung in das zweite Kölbchen. Man wägt dieses und bestimmt in der Lösung die Menge der aufgelösten Substanz.

Einen Kühler für Extractionszwecke beschreibt C. G. Hopkins.[1] Auf das die zu extrahirende Substanz enthaltende Rohr ist ein unten verjüngtes, oben offenes cylindrisches Rohr aufgesetzt, welches am oberen Ende ein seitliches Ansatzrohr hat.

In dieses cylindrische Rohr ist von oben ein etwas engeres cylindrisches unten geschlossenes Rohr eingehängt, welches mit einem innen hinabgeführten, bis fast zum Boden reichenden Wasserzufluss- und einem oben angesetzten Wasserabflussrohr versehen ist. Die Kühlung erfolgt also in dem engen Mantelraume zwischen dem äusseren und dem von Wasser durchströmten Rohre. Das äussere Rohr wird nicht soweit abgekühlt, dass sich Wasserdampf an der Aussenseite condensiren kann, was bei anderen Kühlern oft lästig ist.

Will man den Kühler zu gewöhnlichen Destillationen benutzen, so verbindet man das seitliche Ansatzrohr mit dem Kochgefäss.

---

[1]) Journal of the American chemical society **20**, 965.

In diesem Falle bietet der Kühler den Vorzug, dass die heissen Dämpfe nicht an der Eintrittsstelle mit einem Glasrohr in Berührung kommen, welches noch ganz kaltes Wasser enthält, was bei den gewöhnlichen Kühlern häufig zum Springen des Kühlerrohres führt.[1])

Zur Extraction von Alkaloiden und anderen in Chloroform löslichen Körpern aus zuckerhaltigen Gemengen empfiehlt P. Siedler[2]) ammoniakalisches Chloroform.

Die Herstellung desselben geschieht durch Einleiten von trockenem Ammoniak in durch Eis gekühltes Chloroform bis zur Sättigung. Die Extraction des getrockneten Pulvers führt man am besten in Papierhülsen in gewöhnlicher Weise aus; sie ist vollständig. Ein Gemenge von 6 *g* Zucker mit 0,061 *g* salzsaurem Morphium ergab zum Beispiel 0,051 *g* reines Morphin, entsprechend 0,067 *g* des salzsauren Salzes.

Zur Darstellung absoluten Alkohols empfiehlt P. Yvon[3]) die Anwendung des Calciumcarbids.

Bringt man in wasserhaltigen Alkohol Calciumcarbid, so entwickelt sich Acetylen und es entsteht eine milchige Trübung in Folge der Ausscheidung von Kalkhydrat. Es ist somit Caciumcarbid ein bequemes Mittel Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen.

Um aus 90—95 procentigem Alkohol ganz wasserfreien zu erhalten, soll man nach Yvon demselben etwa $^1/_4$ seines Gewichtes gepulvertes Calciumcarbid zufügen, 2—3 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen lassen, dann 12 Stunden der Ruhe überlassen, so dass alle Acetylenentwickelung aufgehört hat, und dann destilliren. Die ersten acetylenhaltigen Antheile des Destillates werden nicht benutzt. Um sicher die letzten Reste von Acetylen aus dem Hauptdestillate zu entfernen, empfiehlt sich eine nochmalige Destillation mit etwas entwässertem Kupfervitriol.

---

1) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **20**, 622; **27**, 386; **32**, 358, **33**, 451 und **34**, 186.

2) Pharm. Centralhalle **39**, 167.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. **7**, 100; durch The Analyst **23**, 78.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber jodometrische Säurebestimmung. Kaliumjodat, beziehungsweise Kaliumbijodat, und Kaliumjodid zersetzen sich bekanntlich bei Gegenwart von freier Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abscheidung von freiem Jod nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Diese Reaction ist zuerst von C. v. Than[1]) unter Verwendung von Kaliumbijodat zur Controle des Titers von Jodlösungen vorgeschlagen worden, während dann später C. Meineke[2]) das Kaliumbijodat allgemein als Urmaass für die Jodometrie empfohlen hat. Auch J. Kjeldahl[3]) hatte bei Mittheilung seiner Stickstoffbestimmungsmethode auf die genannte Reaction hingewiesen und dieselbe mit Vortheil bei der Bestimmung kleiner Säuremengen benutzt. Ferner haben sich F. E. Furry[4]) und M. Gröger[5]) mit der Methode beschäftigt, und neuerdings hat E. Riegler[6]) die freie Jodsäure zur titrimetrischen Bestimmung der löslichen Jodverbindungen vorgeschlagen.

Franz Fessel[7]) hat sich nun die Aufgabe gestellt, die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung freier Säure zu prüfen und dabei festzustellen, inwiefern die Reaction durch verschiedene Nebenumstände beeinflusst wird, welche bei der praktischen Ausführung in Betracht kommen können. In dieser Hinsicht waren zu berücksichtigen: Ueberschüssige Säure, Ueberschuss oder Mangel an Jodid oder Jodat, Temperatur, Anwesenheit fremder Salze, Concentration, Einfluss des Kohlendioxyds der Luft.

Zunächst wurden $^1/_{10}$ Normallösungen von Kaliumjodat, Kaliumjodid und Salzsäure genau in den der Umsetzungsformel entsprechenden mole-

---

1) Diese Zeitschrift **16**, 477 (1877).
2) Diese Zeitschrift **35**, 338 (1896).
3) Diese Zeitschrift **22**, 377 (1883).
4) American chemical Journal **6**, 341. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, III, 126.
5) Diese Zeitschrift **31**, 454 (1892).
6) Diese Zeitschrift **35**, 305 (1896).
7) Ueber jodometrische Säurebestimmung von Franz Fessel. Inaugural-Dissertation, ausgeführt im Technolog. Institut der Universität Würzburg 1898; vom Verfasser eingesandt.

cularen Mengen zusammengegeben und das frei gewordene Jod, sowie das gebildete Chlorid quantitativ bestimmt. Die hierbei gefundenen Werthe stimmten mit der Theorie gut überein.

Ein Ueberschuss von freier Säure, welcher jedoch nur bei der Bestimmung von löslichen Jodiden in Betracht kommen kann, wird sich nur dann störend bemerkbar machen und etwas zu niedrige Resultate veranlassen, wenn der Säureüberschuss ziemlich gross ist. In solchem Falle empfiehlt es sich, die freie Säure vor der Titration theilweise zu neutralisiren.

Wird ein Ueberschuss von Jodatlösung angewendet, so erfolgt keine Störung der Umsetzung; man erzielt sogar constantere Resultate. Hat man zu wenig Jodatlösung in die zu titrirende Flüssigkeit gegeben, so tritt die Entfärbung zu frühe ein; ein hier gemachter Fehler ist jedoch leicht zu erkennen, wenn man nach der Titration noch etwas Jodatlösung hinzufügt.

Ist ein Ueberschuss von Jodid in der Lösung, so wird, wie bei einem Ueberschuss von Jodat, die Genauigkeit und Constanz der gefundenen Werthe erhöht. Nur, wenn concentrirte Säuren vorhanden sind, und die Lösung längere Zeit unverdünnt vor der Titration stehen bleibt, wird etwas Jod aus dem überschüssigen Jodid frei gemacht und eine zu hohe Jodzahl gefunden. Diese Fehlerquelle ist jedoch leicht durch entsprechende Verdünnung und sofortiges Titriren zu vermeiden.

Die wichtigste Beeinflussung der Umsetzung in theoretischer und praktischer Hinsicht findet statt, wenn die Jodidmenge zu klein ist. Meineke[1]) gibt nach M. Ripper an, dass in diesem Falle viel weniger Natriumthiosulfat gebraucht wird, als der Berechnung entspricht, und dass gleichzeitig reichliche Bildung von Schwefelsäure und auch eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. In Folge Mangels an Jodkalium scheidet sich dabei die Hauptmenge des Jods als schwarzes Pulver ab.

Ch. F. Roberts[2]) hatte beobachtet, dass 2 Molecüle Kaliumjodid zu 1 Molecül Jodsäure bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure gegeben werden mussten, ehe Jod frei wurde, und stellte für den Verlauf der Umsetzung die Gleichung auf:

$$HJO_3 + 2\,KJ + 5\,HCl = 3\,H_2O + 2\,KCl + 3\,JCl.$$

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 338 (1896).

[2]) American Journ. of Science, Silliman [3.] **48**, 151. — Chem. Centralblatt **65**, II, 511.

Ferner führt Roberts an, dass eine Bildung von Chlorjod auch stattfindet, wenn man freies Jod zu Jodsäure in salzsaurer Lösung bringt, also unter ganz ähnlichen Verhältnissen, wie solche bei der in Frage kommenden Reaction bei mangelndem Jodid vorhanden sind.

Diese von Roberts behauptete Bildung von Chlorjod, welche durch die Versuche von Fessel bestätigt wird, dürfte als Hauptursache der Störungen anzusehen sein. Die erheblichen Fehler, welche durch den Mangel an Jodid bei der Titration hervorgerufen werden, können jedoch der praktischen Verwendung der Methode nicht hinderlich sein, da der Jodidmangel durch Ausscheidung von festem Jod angezeigt wird, und die Fehlerquelle leicht zu vermeiden ist.

Was die Ausführung der Titration betrifft, so ist vor allem darauf zu achten, dass man immer gut ausgekochtes Wasser verwendet, wegen der Einwirkung des gelösten Kohlendioxyds. Einige wenige Bläschen direct eingeleiteten Kohlendioxyds genügen, um merkliche Mengen Jod in der Mischung von Jodid- und Jodatlösung in Freiheit zu setzen. Die ungefähr nöthigen Mengen der Salzlösungen bestimmt man am besten in einem Vorversuch; die Menge des Jodids genügt, wie bereits erwähnt, wenn keine Jodabscheidung stattfindet, die des Jodats, wenn auf nachträglichen Zusatz von Jodat keine Nachbläuung erfolgt. Ein Zuviel beider Salze schadet nicht, erhöht im Gegentheil die Genauigkeit. Für die Praxis dürften sich gesättigte (4procentige) Kaliumjodatlösung und 10procentige Jodidlösung empfehlen. Erstere Lösung hält sich lange Zeit; die des Jodids färbt sich nach einiger Zeit durch ausgeschiedenes Jod, wenn das Salz nicht ganz jodatfrei war, und die Lösung nicht unter Abschluss von Luft und Licht aufbewahrt wird. Die Lösung kann jedoch durch Zusatz einer Spur Thiosulfat wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Besonderes Augenmerk ist auf eine gute Stärkelösung zu richten. Am besten verwendet man die durch Erhitzen mit Glycerin dargestellte, sogenannte wasserlösliche Stärke, deren Lösung sich ziemlich lange hält. Jedoch muss auch diese gut geklärt sein und ist bei der geringsten sich zeigenden Flockenbildung nochmals zu filtriren, da die ausgeschiedenen Flöckchen häufig eine sonst nicht erklärliche Nachbläuung verursachen. Die Stärkelösung ist natürlich erst gegen Ende der Titration zuzufügen oder kann auch bei einer rein weissen Unterlage ganz weggelassen werden.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Furry fand Fessel, dass starke Verdünnung die Resultate etwas erniedrigt. Der Verfasser

glaubt dies einer Reactionsverzögerung zuschreiben zu sollen, da die bei starker Verdünnung stets eintretende Nachbläuung nicht mehr beobachtet wird, wenn die Flüssigkeit vor der Titration 15 Minuten stehen bleibt. Es ergaben sich alsdann selbst in einer Verdünnung von 500 *cc* bei 5 *cc* $^1/_{10}$ Normalsalzsäure richtige Zahlen, ohne dass im verschlossenen Gefässe eine weitere Nachbläuung stattfand. Bei Verdünnungen unter 100 *cc* konnte Fessel bei sonst einwandfreien Bedingungen eine Nachbläuung erst nach längerem Offenstehen der Flüssigkeit wahrnehmen, und kann in solchen Fällen, wie Meineke, entgegen den Angaben von E. Pflüger und K. Bohland[1]), verlangt, die Titration sofort vorgenommen werden. Liegen aber sehr verdünnte Lösungen vor, so ist es besser, vor der Titration kurze Zeit, höchstens 30 Minuten, zu warten; die Vollendung der Reaction lässt sich durch Umschütteln beschleunigen. Dagegen dürfte die von Pflüger und Bohland verlangte Wartezeit von 24 Stunden nur Ungenauigkeiten hervorrufen.

Das von Furry beobachtete Auftreten von Joddampf über der Titrationsflüssigkeit wird nur dann von Einfluss sein, wenn die Flüssigkeit ziemlich concentrirt ist und ihre Temperatur 15° C. übersteigt, oder wenn wegen Jodidmangel festes Jod abgeschieden wird.

Der Verfasser theilt sehr günstige Belege für die Genauigkeit der Methode mit.

Wie schon Furry und Gröger gezeigt haben, ist die Anwendbarkeit der Methode auf die starken Mineralsäuren beschränkt[2]) und bei organischen Säuren, wie auch deren Salzen, ausgeschlossen; ausgenommen sind hierbei nach Furry Salicylsäure und Pikrinsäure.

Neuerdings hat Christensen[3]) durch Verwendung von Kaliumbromat statt Jodat auch gute Resultate bei der Bestimmung von Phosphor- und Arsensäure erhalten.

J. Kjeldahl[4]) hat bei seinen Untersuchungen über die Anwendbarkeit der jodometrischen Säuretitrationen bei Ammoniakbestimmungen nachgewiesen, dass man zu genauen Resultaten gelangen kann, wenn man stets in gleichartiger Weise arbeitet. Wenn auch Schwefelsäure

---

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 635 (1885).

[2]) Bezüglich der Borsäure hat Furry nachgewiesen, dass sie nur theilweise in Reaction tritt. Nach Fessel lässt sich die Phosphorsäure mittelst der besprochenen Methode nicht bestimmen.

[3]) Pharm. Zeitung **41**, 326.

[4]) Carlsberg Laboratoriets Meddelelser **2**, 323.

mit einem Ueberschusse von Jodkalium und Kaliumjodat versetzt, weder bei noch ohne Gegenwart von Ammonsalzen, nicht sofort die theoretisch berechnete Menge Jod frei macht, so wird doch immer nach Verlauf der kurzen Titrationszeit die gleiche Menge Thiosulfatlösung fehlen, wenn nur das Volumen der Lösung das gleiche ist. Durch Einstellen der Thiosulfatlösung auf die Säure, nachdem man das Ammoniak aus einem bekannten Gewicht Ammonsalzes in dieselbe hineindestillirt hat, und ohne Ammoniak, kann man die Stärke der Säure zur Benutzung bei diesen Titrationen berechnen.

Später hat Kjeldahl[1]) in seinem Aufsatz über das Reductionsvermögen der Zuckerarten mitgetheilt, dass sich die Menge von schwachen Säuren bestimmen lässt, wenn man nach Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat mit einem Ueberschuss von Thiosulfat versetzt und nach einigem Stehen mit Jodlösung zurücktitrirt.

Um zu untersuchen, ob sich auch die gewöhnlichen jodometrischen Säuretitrationen bei Ammoniakbestimmungen in letzterer Weise ausführen lassen, stellte G. Jörgensen[2]) verschiedene Versuche an, die jedoch immer zu niedrige Resultate ergaben. Jörgensen, welcher bei seinen Versuchen die nach obiger Versuchsordnung auf einander wirkenden Stoffe, Chlorammonium, Salzsäure, Jodkalium, Kaliumjodat, Thiosulfat und Tetrathionat, systematisch in den verschiedensten Combinationen zusammenbrachte, fasst das Gesammtresultat seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

A. Bei Gegenwart von Chlorammonium oxydirt Kaliumjodat Natriumthiosulfat zu Tetrathionat nebst einer geringen Menge Sulfat, indem die Lösung alkalisch wird. Es verschwindet kein Ammoniak.

B. Bei Gegenwart von Chlorammonium wird Natriumtetrathionat durch Kaliumjodat zu Sulfat oxydirt (jedenfalls, wenn Jodkalium vorhanden ist), während kein Ammoniak verschwindet.

C. Sogar ohne Chlorammonium ist in beiden Fällen eine geringe Wirkung wahrzunehmen.

D. In ammoniakhaltiger Lösung bildet Kaliumjodat Natriumtetrathionat in Sulfat um, und es entsteht wahrscheinlich noch eine andere Oxydationsstufe des Schwefels. Ein Verlust an Ammoniak erfolgt vielleicht, ist aber jedenfalls sehr gering.

---

1) Carlsberg Laboratoriets Meddelelser **4**, 27.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **19**, 18.

E. In ammoniakhaltiger Lösung verhält sich Jod gegenüber Natriumtetrathionat wie Kaliumjodat; es verschwindet jedoch ein wenig Ammoniak.

F. In ammoniakhaltiger Lösung oxydirt Jod Natriumthiosulfat zu einer Mischung von Sulfat und Tetrathionat bei einem kleinen Verlust an Ammoniak.

G. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat durch Jod zu Sulfat oxydirt, indem die Lösung stark sauer wird.

H. Durch eine salzsaure Lösung von Kaliumjodat wird Natriumthiosulfat in eine Mischung von Tetrathionat und Sulfat umgebildet, wodurch die Lösung sauer bleibt.

Eine Titration von Ammoniak nach der oben erwähnten jodometrischen Methode (Stehen mit Ueberschuss von Thiosulfat und Zurücktitriren mit Jod) ist demnach nicht möglich, da einerseits Antheile der Thioschwefelsäure nach A oxydirt werden und andererseits die Titration der hierdurch entstandenen ammoniakhaltigen Lösung einen grösseren Verbrauch an Jod nach F verursacht. Die letztere Wirkung ist aber zu gering, um die erstere auszugleichen, so dass der Thiosulfatverbrauch zu gross wird und somit die Ammoniakmenge zu gering gefunden werden muss.

Die Arbeit von Jörgensen gibt auch eine Erklärung für die ungünstigen Resultate, welche C. F. Walker[1]) nach der von E. Riegler[2]) vorgeschlagenen Methode bei der Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure erhielt.

Zur Titerstellung in der Jodometrie. Die verschiedenen Oxydationsmittel, welche bei der Titerstellung in der Jodometrie zur Abscheidung von Jod aus angesäuerter Jodkaliumlösung benutzt werden, sind von Julius Wagner[3]) vergleichend auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Der Verfasser weist darauf hin, dass es vor allem erforderlich ist, die zu verwendenden Reagentien auf ihre Reinheit zu prüfen, und stellt in dieser Hinsicht folgende Forderungen auf.

1. Das Kaliumbichromat darf beim Umkrystallisiren seinen Wirkungswerth nicht ändern und werde fein gepulvert bei 100° C. getrocknet. Ein Schmelzen ist überflüssig und nicht rathsam. Das Kaliumbichromat

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 16, 99.

[2]) Diese Zeitschrift 35, 308 (1896).

[3]) Maassanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig, Oscar Leiner. 1898; vom Verfasser eingesandt.

kann zur Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung, aus weiter unten zu erörternden Gründen, nur unter besonderen Voraussetzungen verwendet werden. Man kann $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung einstellen, wenn man ein Gemisch von 20 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Bichromatlösung, 20 *cc* $^2/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung und 10 *cc* Doppelnormal-Salzsäure titrirt und das Atomgewicht des Chroms beim Abwägen des Bichromats mit 51,85 annimmt.

2. Kaliumbijodat darf beim Umkrystallisiren für sich oder unter Zusatz von 2 % Jodsäure seinen Wirkungswerth nicht ändern. Beim Umkrystallisiren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkrystallisiren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. Man kann das Salz auch mit Thiosulfat prüfen, wenn dieses nach der Vorschrift unter 1 gestellt ist. Es genügt das Salz über Schwefelsäure im Vacuum zu trocknen, ein Trocknen bei höherer Temperatur hält W a g n e r dagegen für bedenklich.

3. Kaliumjodat, Kaliumbromat und Natriumjodat dürfen beim Umkrystallisiren ihren Wirkungswerth nicht ändern oder müssen sich mit der nach 1 oder 2 gestellten Thiosulfatlösung als richtig erweisen.

4. Natriumbromat darf beim Fällen mit Alkohol aus wässriger Lösung keinen veränderten Wirkungswerth zeigen und muss den Vergleich mit den früher genannten Salzen bestehen.

Alle Titerstellungen und Vergleiche sind innerhalb einer Fehlergrenze von 1 ‰ bei mindestens drei Bestimmungen auszuführen.

Unter den verschiedenen Oxydationsmitteln verdienen das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat die meiste Empfehlung, die Verwendung von Natriumbromat ist dagegen nicht anzurathen.

Aus der vergleichenden Untersuchung geht hervor, dass das Kaliumbichromat einen grösseren Wirkungswerth besitzt als alle anderen Oxydationsmittel. Der Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass die in der angesäuerten Lösung des Bichromats vorhandene Chromsäure katalytisch beschleunigend auf die Reaction zwischen dem in allen Flüssigkeiten vorhandenen Luftsauerstoff und der Jodwasserstoffsäure einwirkt, in ähnlicher Weise, wie dies von W. O s t w a l d[1]) bei der

---

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **2**, 137.

Einwirkung einer Lösung von Chromsäure auf die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure nachgewiesen ist. Der Wirkungswerth des Kaliumbichromats ging auch in der That auf den der anderen Oxydationsmittel herab, als einige Versuche unter möglichstem Ausschluss des Sauerstoffs ausgeführt wurden.

In Bezug auf die allgemeine Ausführung der jodometrischen Bestimmungen [1]) betont der Verfasser die Nothwendigkeit, bei der Titration des freien Jods unter allen Umständen in Flaschen zu arbeiten. Bei der Bestimmung im Becherglase geht nicht nur Jod verloren, sondern die Zahlen weichen auch von einander in durchaus unzulässiger Weise ab; bessere Resultate werden dagegen auch im Becherglase bei grösserem Jodkaliumzusatz gewonnen. Ein längeres Stehen der Proben vor dem Titriren scheint nicht rathsam zu sein, obgleich der Einfluss nicht sehr beträchtlich ist, wenn im zerstreuten Licht eines trüben Tages gearbeitet wird.

---

[1]) Bei seinen Versuchen hat der Verfasser neben löslicher Stärke (nach Zulkowsky) und Jodzinkstärke eine „raffinirte Ozonstärke" und eine „lösliche Ozonstärke" verwandt. Die letzteren Präparate (ein 5 *kg* Packet lösliche Stärke kostet einschliesslich Porto Mark 1,80) stammten aus der Stärkefabrik von Carl Conrad in Kyritz. Nach der Angabe des Fabrikanten verkleistert die raffinirte Stärke bei dem Kochen, die lösliche löst sich wasserklar. Nach Wagner kann man jedoch auch aus der ersteren eine 2—3procentige wasserklare Lösung herstellen.

Ein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Stärkelösungen ergab sich nicht.

Verwandt wurden durchweg 2procentige Lösungen, die so bereitet wurden, dass die Stärke mit wenig kaltem Wasser verrieben in die erforderliche Menge siedenden Wassers unter Umrühren eingegossen, und die Lösung rasch abgekühlt wurde.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis des Chloroforms, Bromoforms und Chlorals kann man sich nach A. Desgrez[1]) der Reaction derselben mit Kalilauge bedienen.

Nach der Gleichung $CHCl_3 + KOH = KCl + 2HCl + CO$ entsteht aus Chloroform und ganz analog aus Bromoform Kohlenoxyd. Chloral liefert erst Chloroform und ameisensaures Kali und dann natürlich auch Kohlenoxyd.

Letzteres kann man daran erkennen, dass es mit blauer Flamme brennt, sich in saurer Kupferchlorürlösung auflöst, ammoniakalische Silberlösung reducirt[2]) und beim Verpuffen das gleiche Volumen Kohlensäure liefert.

Die Reaction wird durch gelinde Wärme, sowie durch die Einwirkung des Lichtes beschleunigt. Sie vollzieht sich bei Bromoform etwas langsamer als bei Chloroform, bei Chloral etwas rascher.

Jodoform, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid liefern kein Kohlenoxyd. Bei der Einwirkung kohlensaurer und doppeltkohlensaurer Alkalien und von Ammoniak in der Kälte auf Chloroform, Bromoform und Chloral wird kein Kohlenoxyd gebildet.

Reaction des Aldehyds und Phenylhydrazins. Zum Nachweis von Acetaldehyd versetzt M. L. Simon[3]) eine verdünnte wässrige Lösung mit einigen Tropfen einer wässrigen Trimethylaminlösung und dann mit einer sehr verdünnten kaum gefärbten Nitroprussidnatriumlösung. Bei Anwesenheit von Aldehyd erhält man eine schön blaue Färbung;

---

[1]) The Analyst **23**, 76.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 95.

[3]) Rev. fals. 1898, S. 134; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 977.

dieselbe ist bei einem Gehalt der Lösung von 0,001 % Aldehyd sehr intensiv, bei einem Gehalt von 0,0001 % noch wahrnehmbar. Diese Reaction ist also empfindlicher als die Legal'sche — Rothfärbung mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge mit oder ohne Zusatz von Essigsäure — und als die Rothfärbung mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung.

Paraldehyd, Chloral, Formaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methylaceton, Acetophenon, Bromacetophenon, Phenylglyoxylsäure, Glukose und Kampher geben die erwähnte Reaction nicht.

Reiner Aether zeigt die Reaction ebenfalls nicht, dagegen der gewöhnliche Aether des Handels. Alkohol liefert die Färbung, wenn er 1 Volumprocent Aldehyd enthält. Reines Aceton gibt mit den obigen Reagentien eine Rothfärbung; diese wird aber bei Anwesenheit von 0,1 Volumprocent Aldehyd durch die Blaufärbung verdeckt.

Nach dem Ansäuern mit Essigsäure verschwindet die Färbung. Fügt man Kalilauge zu so tritt die Legal'sche Reaction ein.

Den Nachweis von Phenylhydrazin[1]) führt derselbe Verfasser mit den nämlichen Reagentien. Erhitzt man eine Phenylhydrazinlösung mit einigen Tropfen wässrigen Trimethylamins und einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung, so tritt eine blaue, bei Ueberschuss von Nitroprussidnatrium bisweilen grünliche Färbung auf; dieselbe wird nach Zusatz von concentrirter Kalilauge bedeutend dunkler. Essigsäure ändert die Farbe nach himmelblau zu. Die Reaction ist äusserst empfindlich; von der gleichartigen oben angegebenen mit Acetaldehyd unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit gegen Kalilauge, Ammoniak und Essigsäure. Sie ist charakteristischer als die von Denigès empfohlene Legal'sche Reaction, da diese für eine Reihe von Phenylhydrazinabkömmlingen auch giltig ist, während die von Simon angegebene nur das Phenylhydrazin allein anzeigt.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. (1898), VII. 242; durch Pharm. Centralhalle **39**, 301.

Neue Reactionen für die Auffindung von Alkaloiden haben Brunner und Strzyzowski[1]) angegeben. Dieselben sind in folgender Tabelle niedergelegt.

	Chloral	Bromal	Paraldehyd	Furfurol	o-Nitrophenyl-propiolsäure
	Ein Krystall Chloralhydrat und 15 Tropf. Schwefelsäure werden mit der Substanz erwärmt	Auf gleiche Weise wie bei Chloral zu verfahren	Der Substanz werden 1 Tropf. Paraldehyd und 5 Tropf. Schwefelsäure hinzugefügt	Die Substanz wird mit 4 bis 5 Tropf. einer frisch bereiteten Furfurollösung (2 Tropf. Furfurol + 10 *cc* Schwefelsäure) versetzt	Die Substanz wird mit 4 bis 5 Tropf. einer Lösung von 0.05 *g* obiger Säure in 100 *cc* Schwefelsäure vermischt
Morphin:	Grasgrün, nach Zusatz von Wasser u. Natronlauge weinroth	Wie bei Chloralhydrat	Orange.	Lebhaft roth, beim Erwärmen olivengrün	Beim Erwärmen violett
Codeïn:	Grasgrün	Grün, dann blau	Orange	Roth	Beim Erwärmen violett
Apomorphin:	Grasgrün	Grünlichblau	Violett oder roth	Beim Erwärmen roth, hierauf grünlich	Beim Erwärmen violett
Narcotin:	Grünlich gelb, darauf roth oder violett; alle Reagentien geben die gleiche Reaction, wahrscheinlich durch die Schwefelsäure allein verursacht.				
Narceïn:	Gelb, roth, hierauf braun oder rothbraun (bei sämmtlichen Reagentien gleich).				
Papaverin:	Violett, beim Erwärmen entfärbt, hierauf rosa	Wie vorher	Röthlichgelb, sodann roth	Beim Erwärmen violett wie durch Schwefelsäure allein	Violett, beim Erwärmen röthlich
Thebaïn:	Alle Reagentien färben roth, wie Schwefelsäure allein.				
Chinin:	Zeigt keine eigenthümlichen Färbungserscheinungen.				
Strychnin:	Hellgelb. Sonst keine eigenthümlichen Reactionen.				
Atropin:	Zeigt das gleiche Verhalten.				
Solanin:	Rothbraun	Rothbraun oder violett	Orange oder ziegelroth	Ockergelb	Gelb
Colchicin:	Lässt keine besonderen Färbungen erkennen.				
Veratrin:	Himbeerroth	Himbeerroth	Beim Erwärmen rothbraun	Gelb, hierauf grün	Wie mit Schwefelsäure allein
Pikrotoxin:	Roth	Gelblichroth	Gelb, beim Erwärmen rothbraun	Gelb, in Rothbraun übergehend	Röthlich, später olivengrün

[1]) Schweiz. Wochenschr. 1898, S. 230; durch Pharm. Centralhalle **39**, 430.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Als Oxydationsmittel, speciell für Elementaranalysen, empfiehlt Brunner[1]) die überschwefelsauren Alkalien, welche gemäss den Gleichungen

$$3H_2S_2O_8 + 3H_2O = 6H_2SO_4 + O_3$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + O$$
$$H_2S_2O_8 + 2HCl = 2H_2SO_4 + Cl_2$$

in wässriger Lösung Ozon, in alkalischer oder schwefelsaurer Lösung Sauerstoff, in salzsaurer Lösung Chlor entwickeln.

Eine erwärmte wässrige Lösung eines überschwefelsauren Alkalis veranlasst bei der Einwirkung auf Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure oder Fettsäuren und ihre Salze völlige Verbrennung unter Bildung von Kohlensäure.

Alkohole werden erst in Aldehyde, dann in Säuren umgewandelt, und diese werden schliesslich ebenfalls verbrannt. Harnsäure und Caffeïn, die sich sonst als sehr widerstandsfähig erweisen, werden in wenigen Secunden unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff vollständig oxydirt.

Nach Brunner's Versuchen erhält man so genauere Werthe als bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Chinolin und Pyridin werden vollständig verbrannt, während Traubenzucker nur eine theilweise Oxydation erfährt. Ebenso findet bei Benzol, Phenol, Resorcin, Benzoësäure und Salicylsäure keine vollständige Verbrennung statt. Die Flüssigkeit bräunt sich, es treten theils unter Verkohlung und Verharzung noch unbekannte Zwischenproducte auf.

Bei Gegenwart von Salzsäure tritt keine völlige Verbrennung der Harnsäure ein.

Auch auf anorganische Körper wirken die überschwefelsauren Alkalien ein, Silbernitrat liefert Silberperoxyd, auch metallisches Silber wird, wenigstens an der Oberfläche, in Silberperoxyd verwandelt; Kobaltsalze werden in der Wärme in die entsprechenden Oxydverbindungen umgewandelt; Schwefelblei wird zu Sulfat oxydirt. Jod und Brom werden

---

[1]) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1897, S. 57; durch Pharm. Centralhalle **38**, 369.

[2]) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1897, S. 280; durch Pharm. Centralhalle **38**, 607.

aus ihren Salzen frei gemacht; man kann sie deshalb leicht in statu nascendi zur Wirkung bringen.

Neuere Versuche von Brunner haben ergeben, dass sich zum Zweck der Elementaranalyse an Stelle von Alkalipersulfaten vortheilhafter ein Gemenge derselben mit Kaliumpermanganat verwenden lässt. Es wird bekanntlich aus diesen beiden Substanzen Ozon entwickelt, welches eine glatte und vollständige Oxydation organischer kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Substanzen bewirkt. Auch eignen sich diese Reagentien zur Bestimmung des Chlorgehalts in organischen Verbindungen. Das Chlor wird frei gemacht und kann wie üblich mit Jodkaliumlösung aufgefangen werden. Für die Bestimmung des Schwefels haben die Versuche noch keine befriedigenden Resultate geliefert.

Mit Persulfaten in stark alkalischer Lösung soll der Stickstoff organischer Substanzen in Ammoniak übergeführt werden, so dass man eventuell eine neue, wesentlich vereinfachte Methode für die Bestimmung des Stickstoffs haben würde.

Auf zwei Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl macht C. G. Hopkins[1]) aufmerksam.

Wenn man beim Destilliren des Ammoniaks das Ende des Kühlerrohres selbst in die vorgelegte Säure eintauchen lässt, sollen nach des Verfassers im Einzelnen mitgetheilten Beobachtungen dadurch Ammoniakverluste vorkommen können, dass keine zur Bindung des Ammoniaks ausreichende Menge von Säure über dem Ende des Kühlerrohres sich befindet[2]).

Weiter beobachtete der Verfasser, dass beim Zurücktitriren des Säureüberschusses mit einer titrirten Ammoniaklösung an der Spitze der Bürette und aus den abfallenden Tropfen Ammoniak verdunstete. Er schlägt deshalb vor, die Bürette mit einem etwas weit gebohrten Kautschukstopfen auf die Vorlage aufzusetzen[3]).

---

[1]) Journal of the american chemical society **20**, 961.

[2]) Dieser Uebelstand läst sich bekanntlich leicht vermeiden, wenn man ein Péligot'sches Rohr mit Säure vorlegt. Im Uebrigen stehen die Beobachtungen des Verfassers auch nicht im Einklang mit den von Kjeldahl in seiner ersten Arbeit (diese Zeitschrift **22**, 376) gemachten Angaben. Es kommt hier jedenfalls in Betracht, wie gut die Dämpfe abgekühlt sind, ehe sie in das die Säure enthaltende Gefäss eintreten. P. D.

[3]) Noch einfacher ist es eine titrirte Baryt- oder Alkalilösung zu verwenden. P. D.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung empfiehlt K. B. Lehmann[1]), die Menge des zu Oxydul reducirten Kupfers in der Weise zu ermitteln, dass man in der von dem Niederschlag getrennten Lösung das noch vorhandene Kupfer nach de Haën[2]) titrirt.

Man kann das Kupferoxydul entweder direct abfiltriren und das Filtrat durch Auswaschen auf 250 *cc* bringen, oder auch die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf 250 *cc* bringen, absitzen lassen und einen aliquoten Theil abfiltriren, beziehungsweise klar abgiessen.

Es ist Lehmann offenbar nicht bekannt gewesen, das dasselbe Princip auch schon von Politis[3]) angewandt worden ist.

K. Farnsteiner[4]) weist einige Einwände zurück, die Bremer[5]) gegen das vom Verfasser empfohlene Verfahren, das Kupferoxydul direct im Asbestfilterröhrchen in Kupferoxyd überzuführen[6]), erhoben hatte, und führt neue Belegversuche für die Richtigkeit seiner Arbeitsweise an.

Bei dieser Gelegenheit theilt Farnsteiner und zwar unabhängig von Bruhns[7]) mit, dass man zur Reduction des Kupferoxyduls, respective Oxyds zu Kupfer sich zweckmässig anstatt des Wasserstoffs des Methylalkohols bedienen kann. Man lässt einen mässigen Strom getrockneter Kohlensäure durch Methylalkohol streichen und arbeitet im Uebrigen wie bei der Reduction im Wasserstoffstrome, nur dass stärkeres Erhitzen nothwendig ist. Nach beendeter Reduction schaltet man den Methylalkohol aus und lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Man wendet für die Umschaltung des Stromes zweckmässig Zweiweghähne, respective Schläuche mit Quetschhähnen an.

In Betreff der Untersuchung von Gerbmaterialien hat eine im Jahre 1897 in London tagende Conferenz von Chemikern der Lederindustrie[8]) folgende Beschlüsse gefasst:

---

1) Archiv f. Hygiene **30**, 267.

2) Annalen d. Chemie u. Pharm. **91**, 237; R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. I, 335.

3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 64.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 169.

5) Ebenda **4**, 110.

6) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 50.

7) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 254.

8) Der Gerber **23**, 257.

I. Herstellung der Lösung.

»Die Stärke der Lösung soll so bemessen werden, dass 100 *cc* 0,6 bis 0,8 % festen Rückstand geben.«

»Flüssige Extracte sollen in der erforderlichen Menge in einem geschlossenen Gefässe abgewogen und mit etwa 500 *cc* kochenden Wassers in den Literkolben gespült werden, worauf mit kaltem Wasser aufgefüllt wird. Nach raschem Erkalten auf 15 bis 20° C. wird zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und filtrirt.«

»Feste Extracte werden nach dem Abwägen in einem Becherglase mit kochendem Wasser unter Umrühren gelöst, nach dem Absetzen des etwa unlöslich Gebliebenen wird die Lösung in die Literflasche gegossen, frisches, kochendes Wasser aufgegeben u. s. w., bis alles Lösliche in den Kolben gebracht ist, worauf wie oben verfahren wird.«

»Gerbmaterialien sollen in der zur Herstellung einer Lösung von der oben festgesetzten Stärke erforderlichen Menge abgewogen, zuerst mit etwa 500 *cc* nicht über 50° C. warmem Wasser ausgezogen und dann erst mit kochend heissem Wasser vollständig erschöpft werden. Sollte so mehr als 1 Liter Flüssigkeit erhalten werden, so können die schwächeren Antheile in mit einem Trichter bedeckten Kolben concentrirt werden. Nach Vereinigung aller Theile wird wie oben verfahren.«

»Zum Filtriren wird das Papier von Schleicher & Schüll, Nr. 602, empfohlen, doch sollen die zuerst ablaufenden 150 bis 200 *cc* nicht oder nur zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet werden.«

II. Bestimmung des löslichen Gesammt-Rückstandes.

»100 *cc*, oder bei genügend empfindlicher Wage auch weniger, von der klar filtrirten Gerbstoff-Lösung werden in einer gewogenen Schale aus Platin, Normalglas, Porzellan oder Nickel auf dem Wasserbade eindampft, sodann im Luftbad bei 100 bis 105° C. oder im Vacuum unter 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Es ist darauf zu achten, dass nicht durch Abspringen kleiner Theile ein Verlust entsteht.«

III. Bestimmung der Nichtgerbstoffe.

»Bis auf Weiteres wird die Methode des Hautfilters angewendet. Als Filter wird die Procter'sche Form desselben[1]) benutzt. Das Filter wird mit mindestens 5 *g* Hautpulver gefüllt, und das Filtrat so lange

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **32**. 622.

weggegossen, als es sich noch mit einer Gerbstofflösung trübt. 50 *cc* oder weniger der gerbstofffreien Lösung werden wie oben eingedampft und getrocknet. Selbstverständlich darf das zu verwendende Filtrat sich mit Leimlösung (auch durch Schütteln von Hautpulver mit Wasser herzustellen) nicht trüben.«

»Das Hautpulver muss für die Benützung im Filter genügend absorptionsfähig sein und darf bei einem mit destillirtem Wasser in derselben Weise wie mit der Gerbstofflösung ausgeführten blinden Versuche nicht mehr als 5 *mg* Rückstand aus 50 *cc* liefern.«

IV. Bestimmung des Wassergehaltes.

»Soll geschehen durch Trocknen eines kleinen Theils der Probe in derselben Weise, wie dies bei der Bestimmung des löslichen Gesammtrückstandes geschieht.«

V. Angabe der Resultate.

»Wird eine vollständige Analyse verlangt, so ist anzugeben:

1. Von Haut aufnehmbare, gerbende Substanzen. Erhalten durch Subtraction der gefundenen löslichen Nichtgerbstoffe von dem löslichen Gesammt-Rückstande.
2. Lösliche Nichtgerbstoffe. Gegeben durch den Rückstand im Filtrate vom Hautfilter.
3. Unlösliches. Erhalten durch Subtraction des löslichen Gesammt-Rückstandes von dem Gesammt-Trocken-Rückstande.
4. Wasser. Durch die Bestimmung sub. IV. gegeben.

Falls noch andere Bestimmungen gemacht und angegeben werden, so sind diese getrennt von den obigen anzuführen.«

VI. Ziffermässige Bestimmung der Farb-Intensität von Extracten.

»Es wird die bei den englischen Chemikern übliche Bestimmung mit Hülfe des Lovibond'schen Tintometers[1]) empfohlen, bei welcher die Resultate in Graden roth, gelb und schwarz anzugeben sind.«

Procter und Parker bedienen sich gelber, rother und blauer Glasscheiben, die mit demselben Farbstoffe verschieden stark gefärbt sind und mittelst welcher sich alle Farbentöne der Extractlösungen herstellen lassen. Diese Gläser sind von der Firma J. W. Lovibond, Salisbury erhältlich.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 686.

F. Jean[1]) hebt hervor, dass wie dies auch Rau bereits angegeben hat[2]), die Hammer'sche Methode und alle wie diese auf die Verwendung von Hautpulver gegründeten Verfahren insofern fehlerhaft sind, als durch Hautpulver auch Gallussäure (bis 50 %) absorbirt wird. Er empfiehlt deshalb die Behandlung mit Hautpulver zu ersetzen durch achtundvierzigstündige Maceration mit fein gehackter Kaninchenhaut, deren anatomisches Gefüge nicht zerstört ist. Es sollen so statt 42 % Gallussäure nur 27 % niedergeschlagen werden. Für Sumach und ähnliche Substanzen empfiehlt Jean als bestes Trennungsmittel zwischen Gerbstoff und Gallussäure Albumin. In einem Sumachmuster, das bei Anwendung von Hautpulver nur 2,396 % Gallussäure ergab, fand der Verfasser bei Fällung des Tannins mit Albumin 13,4 %. Bei Mischungen mit bekanntem Verhältniss von Tannin und Gallusssäure betrug der Verlust an letzterer nur 2,2 %.

Als Ersatzmittel für Hautpulver bei der Gerbstoff-Analyse glaubt W. Schmitz-Dumont[3]) Formalingelatine empfehlen zu können. Dieselbe absorbirt rasch, insbesondere bei 40° C., die Gerbstoffe, und ist in Wasser fast vollkommen unlöslich. Wer die Schwierigkeiten kennt, ein Hautpulver zu erhalten, das obige Eigenschaften besitzt, wird es mit Freuden begrüssen, wenn die Angaben des Verfassers sich in der Praxis bewähren würden.

Nach vorläufigen Versuchen empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren zur Darstellung der Formalingelatine.

Dickes, wolliges, keine wasserlöslichen Substanzen enthaltendes Filtrirpapier wird mit heisser 10procentiger Gelatinelösung gründlich durchtränkt, auf Glasstäben horizontal gelagert, an der Luft getrocknet, hierauf 24 Stunden in 2procentiger Formalinlösung belassen und bei 95° getrocknet. Die Papierbogen zeigen nun eine hornige, an Celluloid erinnernde Beschaffenheit. In Streifen zerschnitten werden sie auf einer Glockenmühle (eine gewöhnliche Kaffeemühle genügt) gemahlen. Es resultirt ein wolliges Pulver, welches bei oberflächlicher Betrachtung für Hautpulver gehalten werden kann.

Dies Pulver wurde nochmals 24 Stunden mit 2procentiger Formalinlösung behandelt, gut von der Flüssigkeit abgepresst und bei 100° C. getrocknet, bis eine Probe von 50 *g* binnen 30 Minuten nicht mehr als

[1]) Ann. de Chim. analyt. [5] **3**, 145; durch The Analyst **23**, 245.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 369.
[3]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **3**, 209.

etwa 0,05 *g* an Gewicht verlor. Zur Entfernung von zurückgehaltenem Trioxymethylen wurde nunmehr das Präparat in einem Koch'schen Extractionsapparat [1]) mit heissem Wasser ausgezogen, bis 100 *cc* ablaufenden Wassers mit alkalischer Resorcinlösung keine Reaction auf Formaldehyd mehr gaben [2]). Hierauf wurde gut abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet, bis das Pulver sich völlig trocken anfühlte.

IV. Specielle analytische Methoden.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Ueber die Methoden der gerichtlich-chemischen Ausmittelung von Alkaloiden in Leichentheilen hat Anton Seyda [3]) eine umfassende Abhandlung veröffentlicht. Der Verfasser erläutert darin eingehend an vier Fällen aus seiner Praxis die von ihm angewandten Verfahren und knüpft daran eine Kritik der Arbeit Kippenberger's »Beiträge zur Reinisolirung etc. von Alkaloïden« [4]).

Die sehr ausführliche Abhandlung erlaubt keinen Auszug, da es in den meisten Fällen wesentlich auf die Details ankommt. Wir verweisen deshalb auf das Original.

Ueber den Nachweis des Morphins. Zum Nachweis des Morphins in Leichentheilen empfiehlt Ed. Marquis [5]) folgendes Verfahren. Das Untersuchungsobject wird nach dem Anrühren mit Wasser und unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nun wird nach dem Abstumpfen der Säure mittelst Ammoniaks durch Flanell filtrirt, ausgewaschen, abgepresst und das Filtrat nebst Waschwasser bis fast zur Trockene verdampft. Der noch feuchte Rückstand wird mit absolutem Alkohol unter Zerreiben mehrmals ausgezogen, aus den filtrirten Auszügen der Alkohol verdunstet und der sich dabei ergebende Rückstand auf dem Wasserbade zweimal zur Trockne verdampft. Dieser wird nun wieder mit etwas Wasser

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 268.

[2]) Diese Zeitschrift **36**, 518.

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 699, 721 und 762.

[4]) Diese Zeitschrift **35**, 407.

[5]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 549.

aufgenommen, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und in einen Scheidetrichter gespült, doch so, dass die gesammte Flüssigkeitsmenge nicht mehr als 3—5 *cc* beträgt, worauf zweimal kalt und einmal heiss mit ebenso grossen Mengen Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Die letzten Reste des Amylalkohols werden nach dem Absitzenlassen im Scheidetrichter durch Ausschwenken mit Essigäther in der Wärme entfernt. Zu der mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Flüssigkeit wird die dreifache Menge Essigäther hinzugefügt, das Ganze auf 70° erhitzt und mit einer heissen, concentrirten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron etwa 10 Minuten nicht zu heftig hin und her geschwenkt. Ein drei- bis viermaliges Ausschütteln mit Essigäther genügt, um das Alkaloid vollständig auszuziehen. Die filtrirten Essigätherauszüge werden für die anzustellenden Reactionen auf Uhrgläsern bei 70° C. verdampft. Der Verfasser fügt noch nähere Angaben über die Behandlung einzelner Leichentheile zum Zweck des Nachweises etwa darin enthaltenen Morphins hinzu, bezüglich derer wir auf das Original verweisen.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren konnte er das Morphin noch nach einer Einspritzung von nur 6 *mg* in den Cadavern von Katzen, die er zu diesem Versuch benutzt hatte, nachweisen, und zwar in unverändertem, in gepaartem und in umgewandeltem Zustande. Unverändert hält es sich etwa 15 Minuten nur in Leber, Nieren, Harn, Magen, Darm, Fäces, Lungen und Speichel, dagegen nicht im Blute, Gehirn, Rückenmark und in der Milz, in welchen Organen es immer als gepaartes Morphin vorhanden ist. Dieses hält Marquis für ein Umwandlungsproduct des Morphins, welches mit dem von ihm angegebenen Formalinreagens[1]) nicht die für das Morphin typische roth-violette Färbung gibt und sich auch durch Kalium-Cadmiumjodid nicht in die für das Morphin charakteristische Krystallform überführen lässt. Dagegen wird es durch Salzsäure so zerlegt, dass wieder unverändertes Morphin entsteht. Das umgewandelte Morphin findet sich mit reinem Morphin zusammen oft in der Leber und in den Nieren, seltener im Darm. Auch dieses bildet mit Kalium-Cadmiumjodid nicht die für das Morphin typischen Krystalle, gibt aber mit dem Formalinreagens eine grüne Farbenreaction. Der Verfasser kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass in forensischen Fällen gepaartes Morphin nach seiner Aufnahme in Alkohol durch Salzsäure oder Magnesiumoxyd zersetzt, oder nach seiner Isolirung

[1]) 2 Theile Formaldehyd in 40 procentiger Lösung und 3 Theile concentrirte Schwefelsäure.

durch Ammoniak-Essigäther zerlegt werden muss, um dadurch stärkere Reactionen auf unverändertes Morphin zu erhalten.

Dass aber Morphin, auch noch 14 Tage nach der Aufnahme desselben, im Körper nachgewiesen werden kann, haben A. Antheaume und A. Mouneyrat[1]) wahrzunehmen Gelegenheit gehabt, als sie die Leiche eines Morphinisten untersuchten der, 2 Wochen nachdem ihm das Morphium völlig entzogen war, plötzlich starb. Zur Ermittelung dieses Alkaloids bedienten sie sich des Verfahrens von Dragendorff[2]) mit geringen Abweichungen. Sie fanden es deutlich in der Leber, im Gehirn und in den Nieren, und zwar war es in der Leber in grösserer Menge vorhanden als in den beiden anderen Organen.

In Bezug auf die Nachweisung des Arsens in gerichtlichen Fällen weist E. Fricke[3]) darauf hin, dass die Prüfung mit Hülfe des Marsh'schen Apparates unter Umständen nicht ganz sicher ist, weil die zuweilen auch bei Abwesenheit von Arsen auftretenden dunklen Anflüge[4]) in der Glasröhre zu Täuschungen Anlass geben könnten. Er empfiehlt deshalb zur sicheren Entscheidung der Frage, ob Arsen vorhanden ist oder nicht, folgendes Verfahren:

Der nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit erhaltene Niederschlag wird in Schwefelammonium gelöst und eingedampft. Der Rückstand wird mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure wiederum verdampft. In die Lösung dieses von jeglichen störenden Substanzen nun freien Eindampfungsrückstandes wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird er weiter behandelt (also auch der Marshschen Probe unterworfen) wenn nicht, ist die Abwesenheit von Arsen constatirt.

1) Comptes rendus **124**, 1475.

2) Dragendorff, Ermittelung von Giften, S. 143 ff. und S. 225 ff.

3) Pharm. Zeitung 1897, No. 45; durch pharm. Zeitschrift f. Russland **36**, 305.

4) Ueber die Natur derselben gibt der Verfasser an, dass sie auf den Kohlegehalt des angewandten Zinks zurückzuführen seien, während nach der mir zugänglichen Quelle ich die Anflüge durch die Reduction des im Glas enthaltenen Siliciums erklärt haben soll. Letzteres ist ein Irrthum. Ich habe beobachtet, dass arsenhaltige Glasröhren braune Anflüge geben, wenn durch glühende Theile derselben Wasserstoff geleitet wird, während in arsenfreiem Glase der aus denselben Materialien bereitete Wasserstoff keinen Anflug bewirkte. (Diese Zeitschrift **22**, 402.) W. F.

Berichtigung.

Im Jahrgang **38** dieser Zeitschrift, Seite 189, Zeile 7 und 6 v. u. lies: „L. De Koningh“ statt „L. L. de Koninck“.



Bemerkungen über die Anwendung von Chloralhydrat bei Alkaloid-Bestimmungen.

Von

Ed. Schaer.

Die im dritten Hefte des gegenwärtigen Jahrganges dieser Zeitschrift enthaltenen interessanten Mittheilungen von W. Lenz[1]) über Anwendung concentrirter Chloralhydratlösungen bei Alkaloid-Bestimmungen in Chinarinde veranlassen mich zur Erwähnung einiger auf dieses Gebiet bezüglicher Beobachtungen, welche gelegentlich bei Arbeiten in unserem Institute gemacht worden sind.

Zunächst möchte ich dem Schlusssatze in der zweiten Mittheilung von W. Lenz: »Es ist schon jetzt ersichtlich, dass das Verfahren durch Ausziehen mit starker Chloralhydratlösung allgemeiner Anwendung fähig ist und sich insbesondere da empfehlen dürfte, wo die zu bestimmenden Bestandtheile von Stärkemehl umschlossen sind, denn letzteres wird durch Chloralhydrat gelöst,« — im allgemeinen durchaus beipflichten, ja sogar die weitere Ansicht aussprechen, dass sich die Verwendung genannten Hülfsmittels auch noch in anderen Fällen, namentlich dann empfehlen wird, wenn Pflanzenbasen in Drogen mit gleichzeitigem höherem Gehalt an Harzen, aetherischem Oel, Milchsaft, beziehungsweise Gummiharz u. s. w. zu bestimmen sind, da auch diese letztgenannten Substanzen zu denjenigen organischen Stoffen gehören, welche von concentrirteren Chloralhydratlösungen leicht aufgenommen werden.

Ueber das Verhalten des gelösten Chloralhydrates zu Alkaloiden hat einer meiner Schüler, Apotheker R. Mauch, im Mai 1897 eine

1) „Zur Verwendung der mikrochemischen Reagentien in der analytischen Chemie". Zweite Mittheilung: Bestimmung des Gehaltes an Alkaloiden in China-Rinden; siehe auch die erste Mittheilung in dieser Zeitschrift 33, 193 (1894).

vorläufige Mittheilung [1]) veröffentlicht, in welcher dargethan wurde, dass die wässerige Chloralhydratlösung die einzige Flüssigkeit ist, welche nicht nur die freien Pflanzenbasen, sondern auch deren Salze mit gleich grosser Leichtigkeit ohne Veränderung auflöst, so dass beispielsweise das reine Morphin schon in der fünffachen Menge 80 procentiger Chlorallösung, das Morphinhydrochlorid aber in 2,5 Theilen besagter Lösung (und in vier Theilen 60 procentiger Chlorallösung) vollständig löslich ist.

Diese Verhältnisse, sowie das Verhalten des Chloralhydrates zu einer grösseren Zahl unorganischer und organischer Verbindungen, sind sodann von R. Mauch in einer grösseren, auf zahlreiche Versuche gestützten Arbeit [2]) dargelegt worden, über welche demnächst ein Referat in dieser Zeitschrift und ausserdem ein Auszug in einem pharmaceutischen Fachorgane erscheinen wird.

Schon vor dieser Zeit hatte auch G. Sander bei einer im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung über Strychnos-Samen eine Reihe von Versuchen über Verwendbarkeit concentrirter wässeriger Chlorallösung bei Isolirung der Alkaloide aus den Brechnüssen und Ignatiusbohnen angestellt, welche jedoch, weil von nebensächlicher Bedeutung, in seiner Arbeit [3]) nicht weiter erörtert worden sind. Bei diesen Versuchen hatte sich ergeben, dass der im Endospermgewebe der Nux vomica in nicht geringer Menge vorhandene, in Chloralhydratlösung stark quellende Schleim, sowie auch das in der letztgenannten Flüssigkeit nur partiell lösliche Fett, der Anwendung des Chloralhydrates bei Extraction und Bestimmung der Strychnos-Alkaloide gewisse Schwierigkeiten entgegensetzten, welche durch nachherige Zusätze von Alkohol nur theilweise gehoben werden konnten. Es erscheint jedoch keineswegs ausgeschlossen, dass auf Grund weiterer Versuche und Beobachtungen auch für Werthbestimmungen von Strychnos-Drogen und anderen schleimhaltigen Pflanzenstoffen eine rationelle Benutzung des Chloralhydrates ausfindig gemacht

---

[1]) Ueber die Löslichkeit von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen in concentrirter wässriger Chloralhydratlösung und die Verwerthung des Chloralhydrats in der toxikologischen Analyse. Festgabe für die 26. Jahresversammlung des deutschen Apothekervereins. Strassburg 1897, S. 95 ff.

[2]) Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats und deren Verwerthung in pharmaceutisch-chemischer Richtung. Inaugural-Dissertation der math. naturw. Facultät. Strassburg 1898.

[3]) Beitrag zur Kenntniss der Strychnos-Drogen. Inaugural-Dissertation, Strassburg 1896, auch abgekürzt in Archiv d. Pharm. **235**, 133, ff. (1897).

werden kann. Dabei wird allerdings in Betracht zu ziehen sein, dass auch kleine Quantitäten gewisser Stärke- und Schleimarten (sowie auch thierischer Leim) der wässerigen Chlorallösung eine eigenthümlich viscose, oft selbst fadenziehende Consistenz zu ertheilen vermögen.

Andererseits wird sich die Verwendung von Chloralhydratlösungen in einzelnen Fällen besonders da empfehlen, wo die Extraction von Alkaloiden oder Glykosiden durch gleichzeitiges, reichliches Vorhandensein gewisser Secrete, wie Harz und Gummiharz, erschwert wird, und wo man aus bestimmten Gründen die Extraction mit Alkohol und das nachherige Eindampfen alkoholischer Lösungen vermeiden will. Aus der Chlorallösung, welche entweder das natürliche Alkaloidsalz der Droge oder ein anderes durch Zusatz einer bestimmten Säure gebildetes Alkaloidsalz und daneben grössere Mengen von Harz oder von Pflanzengummi, beziehungsweise Stärke, enthält, lässt sich wenigstens ein Theil des ersteren durch Wasserzusatz oder ein Theil der letztgenannten Stoffe durch Alkoholzusatz ausfällen, falls damit eine Erleichterung oder Verbesserung der Extractions- und Bestimmungsmethode erzielt werden kann. In den Fällen, wo reichlichere Mengen von Pflanzenfetten und Pflanzenwachs die Pflanzenbasen und analoge Substanzen einhüllen und deren Extraction erschweren, würde die concentrirte weingeistige Chloralalkoholat-Lösung in Frage kommen können, da dieselbe nach den Beobachtungen von R. Mauch (v. s.) namentlich die fetten Oele sehr leicht löst, aber auch feste Fette und Wachsarten anzugreifen vermag. Nur dann, wenn Bestandtheile der Michsäfte im engeren Sinne des Wortes, das heisst kautschuk- oder guttaperchaähnliche Substanzen, in erheblicher Menge neben Alkaloiden vorkommen, würde das Chloral keinen Vortheil versprechen, da nach den Ergebnissen der oben genannten Arbeit gerade diese Stoffe dem eminenten Lösungsvermögen der concentrirten Chloralhydrat- und Chloral-Alkoholatlösungen so gut wie ganz widerstehen.

Endlich mag noch bemerkt werden, dass die in Chloralhydratlösung übergegangenen freien Pflanzenbasen, wie R. Mauch gezeigt hat, bei Erwärmung dieser Lösungen häufig zur Abspaltung von Chloroform und zur Bildung von ameisensaurem Alkaloidsalz Veranlassung geben, während nach meinen bisherigen, allerdings noch keineswegs sehr zahlreichen Erfahrungen die Chlorallösung von Alkaloidsalzen längere Zeit stehen und gelegentlich auch auf Wasserbadtemperatur gebracht werden kann, ohne dass in der Flüssigkeit eine Veränderung, zum Beispiel eine Abnahme des Alkaloidgehaltes, zu constatiren ist. Bei den bekannten

antiseptischen Eigenschaften des Chloralhydrates versteht es sich im Uebrigen von selbst, dass wässerige Alkaloidsalzlösungen mit einem Zusatze von einigen Procenten der genannten Verbindung sich durch relativ grosse Haltbarkeit auszeichnen.

Strassburg, pharm. Institut der Universität, im Juli 1899.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur Kenntniss der Tresterweine.

Von

W. Fresenius und **L. Grünhut.**

Nachstehend theilen wir einige Beobachtungen mit, welche wir hinsichtlich der Bindungsform der Weinsteinsäure bei den Tresterweinen in Gegensatz zu den bei den Naturweinen und gallisirten Weinen sich findenden Verhältnissen gemacht haben. Wir glauben damit ein in vielen Fällen verwendbares weiteres Kriterium zur Charakterisirung der Tresterweine und zur Erkennung derselben auch in Verschnitten gefunden zu haben.

Der Ausbau der chemischen Analyse des Weines grade nach dieser Richtung hat zur Zeit deshalb ein actuelles Interesse, weil bekanntlich die berechtigten Klagen über die Wirkung des Weingesetzes vom 20. April 1892 darauf basiren, dass es möglich ist, eine weit über das gesetzliche Maass hinausgehende Vermehrung des Weines durch Gallisirung dadurch zu verdecken, dass man den überstreckten Weinen Zusätze von Producten, die unter den § 4 des Weingesetzes fallen, speciell von Tresterwein, macht und derart wieder Weine gewinnt, die analysenfest sind.

Der Umstand, dass solche Tresterweinverschnitte und reine Tresterweine nicht nur den Grenzwerthen des Bundesrathes entsprechen, sondern auch durch die weiter ausgedehnte chemische Analyse bis vor Kurzem nur in seltenen Fällen erkannt werden konnten, ermöglichte es, dass die Bestimmung des § 4 des Weingesetzes, wonach derartige

nur mit einer, ihre Herstellungsweise kenntlich machenden Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden dürfen, vielfach umgangen wurde. Die hierdurch hervorgerufene Bewegung zur Abänderung des Weingesetzes führte, über das Ziel hinausschiessend, vielfach zu der Forderung, dass die Grenzwerthe abgeschafft werden müssten, weil die chemische Untersuchung zur Erkennung der Tresterweine keine genügende Handhabe bot. Hieran anschliessend wurde die chemische Analyse überhaupt als bedeutungslos für die Beurtheilung des Weines bezeichnet.

Im Gegensatz dazu ist seitens der Oenochemiker betont worden, dass man versuchen müsse, diesen Uebelstand durch einen weiteren Ausbau und eine Vertiefung der Weinanalyse zu beseitigen. Hierzu sollen unsere Mittheilungen einen Beitrag liefern. In dem gleichen Sinne sind in neuerer Zeit bereits einige sehr bedeutsame Vorschläge gemacht worden, und wir nehmen die Gelegenheit wahr, an der Hand des für unsere Studien herangezogenen analytischen Materials auch diese neueren, sowie die älteren Angaben über die Erkennung der Tresterweine zu besprechen.

Die von uns zuerst gelegentlich gemachten Beobachtungen, die wir dann an den in der Litteratur sich findenden, sowie von uns weiter gesammelten Beispielen erhärteten, beziehen sich, wie schon anfangs erwähnt, auf die Bindungsweise der Weinsteinsäure, oder richtiger ausgedrückt, auf das Verhältniss der Weinsteinsäure zur Gesammtalkalinität der Asche und zur Alkalinität des in Wasser löslichen Antheils derselben.

Zur Bestimmung der hier in Betracht kommenden Grössen dienen die auch in die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines[1]) aufgenommenen Methoden von Halenke und Möslinger[2]), respective von Barth[3]).

Ehe wir auf die Ergebnisse unserer Bestimmungen eingehen, müssen wir uns noch mit der Frage beschäftigen, wie weit diese Methoden als zuverlässige anzusehen sind.

---

1) Diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *18* (1896).

2) Diese Zeitschrift **34**, 279 und 284 (1895).

3) Diese Zeitschrift **32**, 650 (1893); auch Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 207 (1894).

Der Grund dafür liegt in dem Umstande, dass dieselben neuerdings von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner[1]) einer Kritik unterzogen worden sind, welche grade in Bezug auf die Bestimmung des Weinsteins, auf welche wir bei den nachfolgenden Betrachtungen besonderen Werth legen, zu folgendem absprechenden Schlusssatz gelangt:

»Bei dem geringen praktischen Werth der ganzen Bestimmung verzichten wir darauf, bezüglich deren Durchführung bestimmte Vorschläge zu machen. Wir beabsichtigen nur, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen darauf zu lenken, dass die theoretische Grundlage der Weinsteinbestimmung eine sehr anfechtbare ist, und dass daher auch diese Methode bei der Weinbeurtheilung nur mit allergrösster Vorsicht benutzt werden darf. Vergleichbar mit einander sind nur solche Bestimmungen, bei welchen das Auswaschen in genau derselben Weise erfolgt ist. Nähere Angaben in dieser Hinsicht dürfen daher nie fehlen.«

Zu diesem Urtheil gelangen die Verfasser auf Grund der Beobachtung, dass bei der Bestimmung der Alkalinität des in Wasser löslichen Antheils der Asche ein vollständiges Auswaschen des in Wasser unlöslichen Rückstandes bis zum Aufhören der alkalischen Reaction nur sehr schwer zu erreichen sei, weil in der Weinasche neben den Alkalicarbonaten noch andere, in Wasser schwer lösliche alkalisch reagirende Bestandtheile (zum Beispiel kohlensaurer Kalk) vorhanden seien.

Die Verfasser sind nun der Ansicht, sowohl der Wortlaut der amtlichen Anweisung, als auch die theoretische Grundlage der Methode verlange ein vollkommenes Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

Wir sind entgegengesetzter Meinung. Die Theorie der »Weinsteinbestimmung« verlangt, dass man die durch »kohlensaures Kali« bedingte Alkalinität ermittelt und die durch kohlensauren Kalk veranlasste ausschliesst. Daraus folgt, dass die Ausführungsweise, welche die Verfasser für die theoretisch geforderte halten, jedenfalls falsche Resultate liefern muss, und aus ihren Versuchen kann nur gefolgert werden, dass man das Auswaschen nicht über jene Grenze hinaus fortsetzen darf, bei welcher die Alkalinität eine nahezu constante Grösse angenommen hat.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 1143; 1899, S. 6.

Es ist das — auch nach den von Kulisch, Kohlmann und Höppner angeführten Belegen — wohl sicher erreicht, wenn man, nachdem die Asche mit 25 *cc* Wasser ausgekocht wurde, Schale und Filterchen (wir verwenden ein solches von höchstens 3 *cm* Radius) etwa 8 mal mit siedendem Wasser auswäscht, was weitere 30 *cc* erfordert. Würde man danach selbst noch weitere 50 *cc* Waschwasser anwenden, so ist darin nach den Verfassern nur eine 0,05 — 0,07 *cc* Normalsäure pro 100 *cc* Wein entsprechende Menge alkalisch reagirender Körper löslich, welche auf das Gesammtergebniss keinen sehr erheblichen Einfluss ausüben und sicher schon zum Theil kein kohlensaures Kali mehr sind.

Zweifellos ist die Trennung zwischen kohlensauren Alkalien und kohlensaurem Kalk etc. keine absolut scharfe, aber sie dürfte doch eine für praktische Zwecke genügende sein.

Wir erinnern, um nur ein ähnliches Beispiel heranzuziehen, an die Bestimmung der Alkalien durch Wägung der Chloride nach der allgemein üblichen Methode. Bei dieser werden die Alkalichloride von kleinen Mengen kohlensauren Kalks oder kohlensauren Baryts durch Auswaschen getrennt. Wenn die Ansicht von Kulisch, Kohlmann und Höppner richtig wäre, dass man in solchen Fällen das Auswaschen fortsetzen muss, bis sich nichts mehr löst, so würde man immer wieder den gesammten kohlensauren Kalk in Lösung bringen. In der That kann man auch beobachten, dass allzu gewissenhafte Chemiker mit der Gefahr zu kämpfen haben, dass sie schwer Chloride erhalten, die beim Prüfen mit kohlensaurem Ammon keinen Niederschlag mehr geben. Auch hier lässt sich kein objectives Merkmal angeben, wann das Auswaschen zu beenden ist, trotzdem wird wohl Niemand die Möglichkeit ernstlich in Zweifel ziehen, dass sich nach der üblichen Methode in praktischem Sinne richtige Alkalibestimmungen ausführen lassen.

Wir glauben deshalb auch in den von Kulisch, Kohlmann und Höppner erhobenen Einwänden keinen genügenden Grund erblicken zu sollen, unsere Bestimmungen der Alkalinität des in Wasser (leicht) löslichen Antheils der Asche für unzuverlässig und deshalb für ungeeignet zu halten, aus denselben allgemeine Schlüsse für die Beurtheilung des Weines zu ziehen.

Ebenso sind die anderen Bedenken, welche die genannten Autoren gegen die in Frage stehenden Methoden erheben, für unsere Arbeit

ohne Belang. Sie beziehen sich darauf, dass nach ihren Erfahrungen bei der Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure die in der amtlichen Anweisung vorgeschriebenen 2—3 Tropfen 20-procentiger Kaliumacetat-Lösung nicht unter allen Umständen ausreichend seien, sämmtliche Weinsteinsäure zu fällen.

Nach den eigenen Angaben der Verfasser kommt diese Fehlerquelle nur in Ausnahmefällen in Betracht. Wir glauben daher annehmen zu dürfen, dass sie bei unseren Bestimmungen wohl nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Was schliesslich Kulisch, Kohlmann und Höppner hinsichtlich der Berechnungsformeln für die verschiedenen Bindungsformen der Weinsteinsäure in der amtlichen Anweisung anführen, ist durchaus richtig. Es ist bei der Aufstellung der Formeln für die amtliche Anweisung offenbar versäumt worden, gerade den am häufigsten vorkommenden Fall zu berücksichtigen, dass die Alkalinität der Asche die Acidität der in Form von Weinstein abgeschiedenen Weinsteinsäure überwiegt.

Wegen der wenig übersichtlichen Form der fraglichen Formeln hat man sich an Stelle derselben in der Praxis meistens einer anderen Berechnungsweise bedient, und deshalb ist jener Fehler bisher übersehen worden. Auch die neuen Formeln, welche die Verfasser an Stelle der amtlichen, nicht alle Fälle berücksichtigenden, aufgestellt haben, lassen noch an Uebersichtlichkeit zu wünschen übrig, obwohl sie bereits auf die folgenden einfachen Ueberlegungen und Berechnungsformen zurückgreifen, welche Halenke und Möslinger, beziehungsweise Barth, ursprünglich angegeben haben.

Nämlich 1. ist die corrigirte[1]) Acidität des die Gesammtweinsteinsäure enthaltenden Weinsteins pro 100 *cc* Wein, ausgedrückt in Cubikcentimetern Normallauge, gleich der Gesammtalkalinität der Asche oder kleiner als dieselbe, so ist alle Weinsteinsäure als halbgebundene vorhanden. Die Menge der halbgebundenen Weinsteinsäure ist dann gleich der Gesammtweinsteinsäure.

---

[1]) Wegen der Löslichkeit des Weinsteins müssen bekanntlich der wirklich verbrauchten Titrirlauge für 100 *cc* Wein noch 0,6 *cc* $^1/_4$ Normal-Natronlauge hinzugezählt werden.

2. Ist die corrigirte Acidität grösser als die Alkalinität der Gesammtasche, so ist freie Weinsteinsäure vorhanden, und zwar pro Cubikcentimeter Ueberschuss je 150 *mg*. Die halbgebundene Weinsteinsäure berechnet sich dann aus der Alkalinität der Asche durch Multiplication mit 0,15.

3. Ist die corrigirte Acidität der in Form von Weinstein abgeschiedenen Weinsteinsäure gleich der Alkalinität der wässrigen Aschelösung oder kleiner als dieselbe, so ist alle Weinsteinsäure als Weinstein vorhanden. Seine Menge berechnet sich dann aus der Gesammtweinsteinsäuremenge.

4. Ist die corrigirte Acidität grösser als die Alkalinität der Wasserlösung, so ist neben Weinstein noch andere Weinsteinsäure vorhanden. Der Weinstein, respective die Menge der als Weinstein vorhandenen Weinsteinsäure, berechnet sich dann aus der Alkalinität der wässrigen Aschelösung. In diesem Falle ergibt sich die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure, wenn man die in Form von Weinstein vorhandene Weinsteinsäuremenge von der nach 1 oder 2 gefundenen Menge der halbgebundenen Weinsteinsäure abzieht.

Will man diese Ueberlegungen in das Gewand von Formeln einkleiden, so geschieht das am einfachsten in folgender Weise.

Es bedeute A die corrigirte Acidität der in Form von Weinstein abgeschiedenen Gesammtweinsteinsäure, G die Alkalinität der Gesammtasche, und W die Alkalinität des wasserlöslichen Theils der Asche von 100 *cc* Wein, alles ausgedrückt in Cubikcentimetern Normalalkali[1]. Dann ergibt sich[2]:

1. A ist grösser als G.

Gesammt-Weinsteinsäure . . . . 0,15 A
Weinstein . . . . 0,18813 W

[1]) A erhält man, wenn man dem vierten Theil der bei der Titration des abgeschiedenen Weinsteins verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_4$ Normal-Natronlauge 0,15 $\left(=\frac{0,6}{4}\right)$ hinzuzählt.

[2]) Bei Benutzung der von der Berliner Commission vorgeschlagenen Atomgewichte treten im Folgenden an Stelle der Factoren 0,15 und 0,18813 die Factoren 0,15006 und 0,1882.

Weinsteinsäure, gebunden an alkalische Erden .	0,15 (G—W)
Freie Weinsteinsäure	0,15 (A—G).

2. A ist gleich G oder kleiner als G, aber grösser als W.

Gesammt-Weinsteinsäure	0,15 A
Weinstein	0,18813 W
Weinsteinsäure, gebunden an alkalische Erden .	0,15 (A—W)
Freie Weinsteinsäure	0

3. A ist gleich W oder kleiner als W.

Gesammt-Weinsteinsäure	0,15 A
Weinstein	0,18813 A
Weinsteinsäure, gebunden an alkalische Erden .	0
Freie Weinsteinsäure	0

Wenden wir uns nunmehr den Ergebnissen zu, die sich mit Hülfe dieser Methoden gewinnen lassen! Eine Betrachtung der vorliegenden Analysen lehrt, dass in Naturmosten und in Naturweinen mit sehr wenig Ausnahmefällen namhafte Mengen von Weinsteinsäure auch an alkalische Erden gebunden sind. Das Material, das sich zur Begründung dieser Behauptung anführen lässt, ist freilich nicht sehr gross, weil bisher in der Litteratur nur sehr wenige Untersuchungen mitgetheilt sind, bei denen auch die Alkalinität der wässrigen Aschelösung berücksichtigt ist.

Einige solcher Bestimmungen von Kulisch, Kohlmann und Höppner müssen wir ausser Berücksichtigung lassen, weil sie nach den obigen Ausführungen zu hohe Werthe für den Weinsteingehalt ergeben. Es bleiben dann in Beziehung auf Naturproducte nur die von Barth bei Elsässer und Lothringer Mosten und Weinen ausgeführten und in den Veröffentlichungen der Weinstatistik zerstreut mitgetheilten Bestimmungen. Wir haben dieselben der Uebersichtlichkeit halber in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Moste.

Laufende Nummer in den Veröffentlichungen der Weinstatistik für Deutschland		Alkalinität der Asche von 100 *cc* Most. (*cc* Normal-Kali)		Gesammtweinsteinsäure	Weinstein	Weinsteinsäure gebunden an alkalische Erden	Freie Weinsteinsäure
		insgesammt	wasserlöslich	Gramm in 100 *cc* Most			
VII. Elsass-Lothringen	5	3,31	1,65	0,340	0,311	0,092	0
	7	3,52	1,87	0,523	0,351	0,243	0
	9	4,58	2,36	0,463	0,443	0,110	0
	10	4,16	2,19	0,352	0,411	0,024	0
	21	3,63	2,04	0,527	0,383	0,221	0
	22	4,16	2,40	0,487	0,451	0,127	0
	24	4,16	2.08	0,476	0,391	0,164	0
	25	3,78	2,08	0,467	0,391	0,155	0
	26	2,58	1,55	0,435	0,291	0,103	0
	29	3,10	1,82	0,543	0,343	0,191	0,078
	31	3,25	1,82	0,348	0,343	0,074	0
	33	3,31	1,65	0,475	0,311	0,227	0
	36	3,14	1,44	0,531	0,271	0,255	0,060
	37	3,14	1,34	0,626	0,251	0,270	0,155
	39	2,99	1,61	0,583	0,303	0,208	0,134
	40	3,03	1,55	0,372	0.291	0,150	0
	44	4,10	1,93	0,766	0,363	0,325	0.151
IX. Elsass-Lothringen	1	3,12	1,95	0,345	0,367	0,052	0
	2	3.61	2,38	0,560	0,447	0,186	0,018
	4	3,97	2,76	0,409	0,512	0	0
	16	4,82	2,33	0,504	0,439	0,154	0
	17	4,71	2,38	0.425	0,447	0,069	0
	21	3,71	2,48	0,524	0,467	0,152	0
	22	3,50	2,59	0,441	0,487	0,053	0
	23	4,46	3,50	0,293	0,367	0	0
	24	4,07	2,44	0,500	0,459	0,134	0
	25	2,97	1,80	0,325	0,339	0,055	0
	28	3,50	2,12	0,556	0,399	0,207	0,031
	29	3.93	2,59	0,409	0,487	0,021	0
	34	3,86	2,22	0,492	0,417	0,159	0
	35	3,97	2,38	0,433	0,447	0,077	0
	36	4,14	2,38	0,321	0,638	0	0
	37	4,60	2,44	0,277	0,347	0	0

Weine.

Laufende Nummer in der Veröffentlichung VIII der Weinstatistik für Deutschland. Elsass-Lothringen		Alkalinität der Asche von von 100 cc Wein. (cc Normal-Kali)		Gesammt-weinstein-säure	Wein-stein	Weinstein-säure gebunden an alkalische Erden	Freie Wein-steinsäure
		insge-sammt	wasser-löslich	Gramm in 100 cc Wein			
Jungweine	17	3,25	1,87	0,392	0,352	0,111	0
Weissweine	1	1,68	0,62	0,299	0,117	0,159	0,047
	4	0,85	0,19	0,249	0,036	0,099	0,121
	7	1,57	0,53	0,281	0,100	0,156	0,045
	10	1,40	0,53	0,293	0,100	0,130	0,083
	13	1,51	0,57	0,210	0,107	0,124	0
	16	1,55	0,68	0,242	0,128	0,131	0,009
	19	1,51	0.55	0,273	0,103	0,144	0,046
	23	1,40	0,70	0,289	0,132	0,105	0,079
	26	1,68	0,30	0,317	0.056	0,207	0,065
Rothweine[1]	2	1,89	1,04	0,114	0,143	0	0
	3	1,61	0,70	0,133	0,132	0,028	0
	5	2,14	0,91	0.194	0.171	0,057	0
	10	1,19	0,23	0,237	0,044	0,143	0,059

Unsere eigenen Analysen bestätigen die Thatsache, die wir vorhin anführten und zu deren Bekräftigung wir Barth's Untersuchungen voranstellten. Wir führen hier in Tabelle II nur die Ergebnisse im Auszuge an, die wir bisher an für die Weinstatistik untersuchten 1898er Rheingauer Weinen erhielten. Leider war es uns nicht möglich, auch die Rheingauer Moste des Jahrganges 1898 in diesem Umfange zu analysiren, und so noch weiteres Material zur Kenntniss des Weinsteinsäure-Verhältnisses in den Mosten beizubringen.

[1]) Vergl. hierzu S. 487.

Tabelle II.

1898er Rheingauer Weine.

Bezeichnung	Alkalinität der Asche von 100 *cc* Wein. (*cc* Normal-Kali)		Gesammt-weinstein-säure	Wein-stein	Weinstein-säure gebunden an alkalische Erden	Freie Wein-steinsäure
	insge-sammt	wasser-löslich	Gramm in 100 *cc* Wein			
Lorcher	1,78	0,70	0,162	0,132	0,057	0
Desgleichen	1,90	0,75	0,167	0,141	0,054	0
Desgleichen	1,98	0,65	0,143	0,122	0,045	0
Neroberger	2,30	0,94	0,275	0,177	0,134	0
Johannisberger . . .	2,20	0,80	0,339	0,151	0,210	0,009
Desgleichen	2,30	0,78	0,275	0,147	0,158	0
Desgleichen	2,33	0,86	0,290	0,162	0,161	0
Marcobrunner . . .	2,55	0,68	0,132	0,128	0,030	0
Hattenheimer . . .	2,12	0,52	0,175	0,098	0,097	0
Lorcher	2,35	0,85	0,168	0,160	0,040	0

Auch die Durchsicht des Analysenmaterials, das wir an zahlreichen Handelsweinen gewannen, lieferte ein entsprechendes Ergebniss. Auf Grund alles dessen glauben wir feststellen zu dürfen, dass Naturweine, insbesondere weisse, in der überwiegenden Mehrzahl merkliche Mengen Weinsteinsäure an alkalische Erden gebunden enthalten. Die Menge der in dieser Bindungsform sich findenden Weinsteinsäure beträgt meistens etwa 0,1 *g* in 100 *cc* Wein. Das gilt auch, wie wir uns wiederholt überzeugen konnten, für kleine extractarme Weine, deren Extractgehalt und Extractrest dicht an die bekannten »Grenzwerthe« herangeht. Von weissen Weinen zeigen nur einige der in Tabelle II aufgeführten 1898er Rheingauer einen merklich geringeren Gehalt. Es sind das zugleich solche Producte, bei denen auch die Gesammtmenge der Weinsteinsäure eine auffallend geringe ist: eine Abnormität mehr unter den übrigen Ausnahme-Erscheinungen des schlechten Jahrganges 1898.[1])

Man wird uns einwenden, dass zur Stütze eines so allgemein gefassten Satzes das mitgetheilte Analysenmaterial knapp erscheine. Dem

[1]) Nach unseren Erfahrungen findet man die gleichen Verhältnisse relativ häufig auch bei 1898er Handelsweinen. Es scheinen demnach allgemein niedrige Werthe dann vorzukommen, wenn der Gesammt-Weinsteinsäuregehalt niedrig ist.

Weine.

Laufende Nummer in der Veröffentlichung VIII der Weinstatistik für Deutschland. Elsass-Lothringen		Alkalinität der Asche von von 100 cc Wein. (cc Normal-Kali)		Gesammt-weinstein-säure	Wein-stein	Weinstein-säure gebunden an alkalische Erden	Freie Wein-steinsäure
		insge-sammt	wasser-löslich	Gramm in 100 cc Wein			
Jungweine	17	3,25	1,87	0,392	0,352	0,111	0
Weissweine	1	1,68	0,62	0,299	0,117	0,159	0,047
	4	0,85	0,19	0,249	0,036	0,099	0,121
	7	1,57	0,53	0,281	0,100	0,156	0,045
	10	1,40	0,53	0,293	0,100	0,130	0,083
	13	1,51	0,57	0,210	0,107	0,124	0
	16	1,55	0,68	0,242	0,128	0,131	0,009
	19	1,51	0,55	0,273	0,103	0,144	0,046
	23	1,40	0,70	0,289	0,132	0,105	0,079
	26	1,68	0,30	0,317	0,056	0,207	0,065
Rothweine [1]	2	1,89	1,04	0,114	0,143	0	0
	3	1,61	0,70	0,133	0,132	0,028	0
	5	2,14	0,91	0.194	0,171	0,057	0
	10	1,19	0,23	0,237	0,044	0,143	0,059

Unsere eigenen Analysen bestätigen die Thatsache, die wir vorhin anführten und zu deren Bekräftigung wir Barth's Untersuchungen voranstellten. Wir führen hier in Tabelle II nur die Ergebnisse im Auszuge an, die wir bisher an für die Weinstatistik untersuchten 1898er Rheingauer Weinen erhielten. Leider war es uns nicht möglich, auch die Rheingauer Moste des Jahrganges 1898 in diesem Umfange zu analysiren, und so noch weiteres Material zur Kenntniss des Weinsteinsäure-Verhältnisses in den Mosten beizubringen.

[1]) Vergl. hierzu S. 487.

Tabelle II.

1898er Rheingauer Weine.

Bezeichnung	Alkalinität der Asche von 100 *cc* Wein. (*cc* Normal-Kali)		Gesammtweinsteinsäure	Weinstein	Weinsteinsäure gebunden an alkalische Erden	Freie Weinsteinsäure
	insgesammt	wasserlöslich	Gramm in 100 *cc* Wein			
Lorcher	1,78	0,70	0,162	0,132	0,057	0
Desgleichen	1,90	0,75	0,167	0,141	0,054	0
Desgleichen	1,98	0,65	0,143	0,122	0,045	0
Neroberger	2,30	0,94	0,275	0,177	0,134	0
Johannisberger	2,20	0,80	0,339	0,151	0,210	0,009
Desgleichen	2,30	0,78	0,275	0,147	0,158	0
Desgleichen	2,33	0,86	0,290	0,162	0,161	0
Marcobrunner	2.55	0,68	0,132	0,128	0,030	0
Hattenheimer	2,12	0,52	0,175	0,098	0,097	0
Lorcher	2,35	0,85	0,168	0,160	0,040	0

Auch die Durchsicht des Analysenmaterials, das wir an zahlreichen Handelsweinen gewannen, lieferte ein entsprechendes Ergebniss. Auf Grund alles dessen glauben wir feststellen zu dürfen, dass Naturweine, insbesondere weisse, in der überwiegenden Mehrzahl merkliche Mengen Weinsteinsäure an alkalische Erden gebunden enthalten. Die Menge der in dieser Bindungsform sich findenden Weinsteinsäure beträgt meistens etwa 0,1 *g* in 100 *cc* Wein. Das gilt auch, wie wir uns wiederholt überzeugen konnten, für kleine extractarme Weine, deren Extractgehalt und Extractrest dicht an die bekannten »Grenzwerthe« herangeht. Von weissen Weinen zeigen nur einige der in Tabelle II aufgeführten 1898er Rheingauer einen merklich geringeren Gehalt. Es sind das zugleich solche Producte, bei denen auch die Gesammtmenge der Weinsteinsäure eine auffallend geringe ist: eine Abnormität mehr unter den übrigen Ausnahme-Erscheinungen des schlechten Jahrganges 1898.[1])

Man wird uns einwenden, dass zur Stütze eines so allgemein gefassten Satzes das mitgetheilte Analysenmaterial knapp erscheine. Dem

[1]) Nach unseren Erfahrungen findet man die gleichen Verhältnisse relativ häufig auch bei 1898er Handelsweinen. Es scheinen demnach allgemein niedrige Werthe dann vorzukommen, wenn der Gesammt-Weinsteinsäuregehalt niedrig ist.

gegenüber lässt sich aber noch ein weiterer, indirecter Beweis anführen. Wir erinnern an die Erfahrungen, die bei den älteren Methoden der Weinsteinbestimmung, durch Fällung mit Aether-Alkohol [1]) oder mit Alkohol [2]), gemacht wurden. Man weiss heute, dass jene Methoden fast immer zu viel Weinstein finden liessen, indem nicht nur das saure Kaliumtartrat ausfiel, sondern nach Zusatz des Fällungsmittel auch das gesammte übrige Kali, das ursprünglich an andere Säuren gebunden war, oder wenigstens ein namhafter Theil desselben, sich mit weiter vorhandener Weinsteinsäure vereinigte und gleichfalls in den Niederschlag einging. Diese unzählige Male wiederholte Beobachtung beweist eben, dass in Naturweinen in der Regel Weinsteinsäure auch noch in anderer Form zugegen ist als in Form von Weinstein.

Bereits vor längerer Zeit machten wir die Beobachtung, dass im Gegensatz hierzu bei Tresterweinen in der Regel Weinsteinsäure nur in Form von Weinstein sich findet, also Weinsteinsäure, die an alkalische Erden gebunden wäre, darin nicht vorkommt. Wir haben zur Bekräftigung dieser Thatsache auch einen Trestermost untersucht, den wir aus Trestern vom Neroberg bei Wiesbaden selbst bereiteten. Herr Landes-Oekonomierath Czeh überliess uns in liebenswürdigster Weise einige Kilogramm solcher Trester für diesen und für einen sogleich zu beschreibenden anderen Versuch, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Die Trester stammten von edelfaulen Trauben vom Neroberg, die am 11. November 1897 gepresst worden waren. Am 12. November 1897, Nachmittags, haben wir 1 *kg* davon mit 2,5 *l* angewärmtem destillirtem Wasser angesetzt und damit bis zum folgenden Tage Morgens, im Ganzen 18 Stunden, stehen gelassen. Dann wurde abgepresst. Der erhaltene Tresterauszug zeigte folgende Zusammensetzung:

Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,0193
Entsprechend Graden Oechsle	19,3°
Entsprechend Trockensubstanz [3])	5,07 *g* in 100 *cc*

[1]) Vergl. zum Beispiel Berthelot u. Fleurieu, diese Zeitschrift **3**, 216 (1864).

[2]) Vergl. zum Beispiel Haas, diese Zeitschrift **35**, 376 (1896).

[3]) Nach Halenke und Möslinger.

Zucker, berechnet als Invertzucker		2,94	*g* in 100 *cc*
Mineralstoffe		0,360	» » » »
Alkalinität der Asche von 100 *cc* Most	insgesammt	4,66	*cc* Norm.-Kali
	wasserlöslich	3,89	» »
Freie Säuren, berechnet als Weinsteinsäure		0,423	*g* in 100 *cc*
Gesammt-Weinsteinsäure		0,558	» » » »
Weinstein		**0,700**	» » » »
Weinsteinsäure, gebunden an alkalische Erden		**0**	» » » »
Freie Weinsteinsäure		**0**	» » » »
Kali		0,221	» » » »
Phosphorsäure		0,032	» » » »

Dieser Trestermost steht also in Beziehung auf die Bindungsweise der Weinsteinsäure in dem angegebenen Gegensatz zu den Traubenmosten, deren Analysen wir vorhin anführten. Denselben Gegensatz haben wir auch bei Tresterweinen allgemein feststellen können. Tabelle III gibt eine Reihe von uns ausgeführter Analysen solcher Producte wieder und dient, mit Ausnahme von Nummer 9[1]), zur Bestätigung des Gesagten.

Nummer 1 ist ein Tresterwein, den wir aus den 1897er Neroberg-Trestern selbst hergestellt haben. Am 12. November 1897 setzten wir 1,33 *kg* Trester in einer grossen Flasche mit Gährverschluss mit 4,25 *l* Raffinadelösung an, die im Liter je 140 *g* Raffinade enthielt und mit destillirtem Wasser bereitet war. Am 15. XI. kam die Gährung in Gang, am 16. XI. war sie sehr lebhaft und wurde vom 20. XI. ab wesentlich ruhiger. Am 22. XI. war die Maische vollständig ruhig, sie wurde daher an diesem Tage Vormittags, also nach 9 $^{1}/_{2}$ tägigem Stehen, abgekeltert. Wir erhielten circa 4,5 *l* trüben Wein, den wir in eine Gährflasche füllten, in der er sich anfangs klärte, dann am 8. XII. in Nachgährung gerieth. Nachdem diese vollständig vorüber war, zogen wir den Wein am 27. XII. 1897 auf Flaschen. Am 31. III. 1898 wurde er analysirt.

---

[1]) Hinsichtlich dieses Weines vergl. S. 486, Anm. 1.

Tabelle

Trester-

	Weisse		
	1.	2.	3.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9961	0,9997	0,9982
Polarisation (Grade Wild, 200 *mm*-Rohr)	+ 0,04°	— 0,08°	— 0,19°
100 *cc* Wein enthalten Gramm:			
Alkohol	6,27	3,93	4,86
Gesammtextract	1,714	1,561	1,706
Mineralstoffe	0,224	0,221	0,208
Freie Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,377	0,647	0,648
Flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure	0,014	0,188	0,067
Nichtflücht. Säuren, ber. als Weinsteinsäure	0,359	0,411	0,564
Gesammt-Weinsteinsäure	0,218	0,175	0,211
Weinstein	0,273	0,219	0,265
An alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure	0	0	0
Freie Weinsteinsäure	0	0	0
Glycerin	0,63	0,32	0,37
Zucker, berechnet als Invertzucker	0,080	0,029	0,055
Gerbstoff	0,067	0,064	0,060
Salpetersäure	0	vorhanden	0
Extract [= Gesammtextract (eventuell — Zucker + 0,1)]	1,714	1,561	1,706
Extract minus freie Säuren	1,337	0,914	1,058
Extract minus nichtflücht. Säuren	1,355	1,150	1,142
Totaler Extractrest	0,50	0,61	0,56
Säurerest nach Möslinger	0,250	0,323	0,458
Extractrest nach Barth	1,379	1,241	1,406
Auf 100 *g* Extract kommen Mineralstoffe	13,07	14,16	12.19
Auf 100 *g* Alkohol kommt Glycerin	10,05	8,14	7,61
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) insgesammt	2,60	1,99	2,30
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) wasserlöslich	1,98	1,18	1,60
Alkalinitätsfactor	1,16	0,90	1,11

Der Chlorgehalt und Schwefelsäuregehalt aller Weine war normal.

III.

weine.

Weine.				Schillerweine.	
4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,9965	0.9962	0,9963	0,9968	0.9963	0,9944
± 0°	— 0,08°	— 0,04°	— 0,04°	— 0,04°	+ 0,04°
5,76	5,83	5,95	5,76	5,89	6,21
1,556	1,565	1,567	1,555	1,582	1,344
0,287	0,281	0,292	0,312	0,198	0,135
0,486	0,463	0,499	0,471	0,430	0,450
0,109	0,106	0,120	0,142	0,054	0,059
0,350	0,330	0,349	0,294	0,362	0,376
0,121	0,124	0,127	0,128	0,187	0,192
0,151	0,156	0,159	0.161	0,235	0,196
0	0	0	0	0	0,036
0	0	0	0	0	0
0,57	0 52	0,57	0,61	0,54	0,53
0,013	0,038	0,023	0,035	0,048	0,021
0,019	0,022	0,017	0,017	0,077	0,049
0	0	0	0	—	vorhanden
1,556	1,565	1,567	1,555	1,582	1.344
1,070	1,102	1,068	1,084	1,152	0,894
1,206	1,235	1,218	1,261	1,220	0,968
0,35	0,43	0,36	0,34	0,48	0,30
0,289	0,268	0,285	0,230	0,268	0,280
1,461	1,455	1,482	1,470	1,197	1,099
18,45	17,96	18,63	20,07	12,52	10,04
9,90	8,92	9,58	10,59	9,17	8,53
2,25	2,20	2,35	2,45	1,79	1,39
1,19	1,21	1,25	1,45	1,25	1,04
0,78	0,78	0,80	0,79	0,90	1,03

Die folgenden Nummern beziehen sich auf Tresterweine, die im Grossen dargestellt sind. 2 und 3 stammen aus dem Elsass von zwei verschiedenen Producenten, 4 bis 7 aus dem Keller eines nassauischen Weinhändlers, 8 stammt vom Neckar, 9 aus dem Elsass, und zwar aus demselben Keller wie 2. Die Weine 8 und 9[1]) sollten als »Haustrunk« Verwendung finden. Ueber die Herstellung von 8 brachten wir in Erfahrung, dass zu einem stark gefüllten Küferbutten Trester von 1897er Wein 80 *l* Wasser und 10 *kg* Zucker ohne Weinsteinsäure zugesetzt wurden.

Auch die Analysen von Tresterweinen, die M. Barth[2]) mittheilte, und die wir der Vollständigkeit halber in Tabelle IV (S. 488) abdrucken, entsprechen mit wenigen Ausnahmen der von uns aufgefundenen Regel.

Zu den erwähnten Ausnahmen gehören vor Allem jene Weine, die unter Zuhülfenahme von Weinsteinsäure bereitet sind. Es ist klar, dass bei einer solchen Herstellungsweise die Bindungsverhältnisse der Weinsteinsäure andere werden müssen, oder wenigstens bei der üblichen Berechnungsweise die zugesetzte Weinsteinsäure als halb gebundene und eine aequivalente Menge Aepfelsäure als freie Säure erscheinen muss. Weiter sind noch ausgenommen die Nummern 5 und 7 der Tabelle IV; doch nehmen diese insofern wenigstens eine vermittelnde Stelle ein, als die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure eine recht geringe ist.

Auf Grund des vorgelegten Materials glauben wir den Satz aufstellen zu dürfen, dass es ein charakteristisches Merkmal für Tresterweine ist, Weinsteinsäure ausschliesslich an Kali gebunden zu enthalten, sofern sie bei der Herstellung keinen Zusatz freier Weinsteinsäure erhielten. Ausnahmen kommen nur selten vor; bei ihnen ist die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure erheblich geringer als 0,1 *g* in 100 *cc*.

---

1) Ausser der Angabe in einem Process, dass es Haustrunk sei, spricht übrigens nichts für die Annahme, dass No. 9 ein Tresterwein ist, speciell sind alle die Eigenthümlichkeiten der Zusammensetzung, die man sonst als charakteristisch für Tresterweine ansieht, bei dieser Probe nicht zu finden. Es ist deshalb jedenfalls zweifelhaft, ob überhaupt ein Tresterwein vorliegt.

2) Zeitschrift für Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **2**, 113 (1899).

Wenn wir dieses neue Merkmal zur Beurtheilung der Weine heranzuziehen empfehlen, so geschieht dies nur in dem Sinne, dass es als ein weiteres Kriterium neben anderen dienen soll, während wir uns ausdrücklich davor verwahren, diesen einen Punkt allein schon für genügend anzusehen, um einen Wein als Tresterwein zu bezeichnen. Dagegen wird man bei einem Weine, bei welchem die bisher schon bekannten Merkmale von Tresterweinen — im Vergleich zum Extract hoher Aschengehalt, hoher Gerbstoffgehalt, (unter Umständen hoher Gehalt an flüchtiger Säure) — mit unserem Kriterium zusammentreffen, mit weit grösserer Sicherheit als bisher annehmen dürfen, dass ein Tresterwein vorliegt.

Die Anwendung unserer neuen Beurtheilungsnorm ist jedoch, jedenfalls zunächst, nur auf Weissweine beschränkt, wie aus den Barth'schen Analysen von Naturweinen zu entnehmen ist. Diese zeigen nämlich bei den 4 aufgeführten Rothweinen 2 mit nur relativ geringen Mengen an alkalische Erden gebundener Weinsteinsäure und einen, der ganz frei von solcher ist. Eigene Analysen von Rothweinen lieferten ein gleiches Ergebniss. Es ist dies übrigens durchaus nicht zu verwundern, denn wenn auch die näheren Ursachen des von uns beobachteten Unterschiedes zwischen Naturwein und Tresterwein sich zur Zeit nicht angeben lassen, so darf man doch wohl so viel sagen, dass — gleich wie Unterschiede zwischen Traubenschalen, Traubensaft und Butzen in Beziehung auf die Gesammt-Acidität vorliegen [1]) — auch Unterschiede in Beziehung auf die organischsauren Salze bestehen.

Die Rothweine nun, welche über den Trestern vergähren, entstehen ja unter ganz ähnlichen Bedingungen wie die Tresterweine, vor Allem haben sie auch Gelegenheit, die Auslaugungsproducte der Schalen und Kämme aufzunehmen. Sie müssen somit in vieler Beziehung auch den Tresterweinen ähnliche Eigenschaften zeigen. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten gelegentlich der Besprechung des Gerbstoffgehaltes nochmals zurück.

---

[1]) E. Mach, Weinlaube **12**. 50 (1880); **13**, 61 (1881).

Tabelle

Tresterwein-Analysen von M. Barth, Zeitschrift für

	1.	2.	3.	4.
	Zur Bereitung von 1 *hl* wurden			
	25 *kg* Trester A	33 *kg* Trester A	50 *kg* Trester A	100 *kg* Trester A
	Dauer der Maischgährung: 8 Tage			
Specifisches Gewicht	0,9970	0,9974	0,9979	1,0010
100 *cc* Wein enthalten Gramm:				
Alkohol	4,88	4,77	4,94	5,00
Extract	1,32	1,34	1,442	2.172
Mineralstoffe	0,232	0,248	0,258	0,370
Freie Säuren, ber. als Weinsteinsäure	0,43	0,42	0,44	0,57
Gesammt-Weinsteinsäure	0,238	0,222	0.230	0,194
Weinstein	0,299	0,278	0,288	0,243
An alkal. Erden geb. Weinsteinsäure	0	0	0	0
Freie Weinsteinsäure	0	0	0	0
Glycerin	—	—	—	—
Zucker	—	—	—	—
Gerbstoff	0,008	0,01	0,01	0,02
Extract minus freie Säuren . . .	0,89	0,92	1,00	1,60
Säurerest nach Möslinger[1]) . .	0,25	0,25	0,27	0,41
Extractrest nach Barth	1,28	1,29	1,292	2,072
Auf 100 *g* Extract kommen Mineralstoffe	17,58	18,51	17,89	17,03
Auf 100 *g* Alkohol kommt Glycerin	—	—	—	—
Alkalinität der Asche (*cc* Normal-Alkali) insgesammt	2,89	2,93	3,14	3,88
Alkalinität der Asche (*cc* Normal-Alkali) wasserlöslich	1,97	1,87	1,76	1,97
Alkalinitätsfactor	1,25	1,18	1,22	1,05

[1]) Vergl. S. 509.

IV.

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 2, 113 (1899).

5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
verwendet 10 *kg* Zucker und						
25 *kg* Trester B	25 *kg* Trester B, 200 *g* Weinsteinsäure	33 *kg* Trester B	33 *kg* Trester B, 200 *g* Weinsteinsäure	50 *kg* Trester B	50 *kg* Trester B, 100 *g* Weinsteinsäure	100 *kg* Trester B, 100 *g* Weinsteinsäure
Dauer der Maischgährung: 7 Tage.						
0,9973	0,9977	0,9977	0,9979	0,9984	0,9982	0,9982
4,62	4,47	4,45	4,47	4,51	4,51	4,58
1,296	1,372	1,358	1,418	1,510	1,478	1,474
0,194	0,172	0,216	0,198	0,236	0,218	0,188
0,46	0,50	0,42	0,49	0,44	0,47	0,46
0,262	0,349	0,281	0,305	0,281	0,305	0,325
0,292	0,263	0,331	0,243	0,352	0,319	0,271
0,029	0,139	0,017	0,111	0	0,050	0,115
0	0	0	0	0	0	0
0,46	0,44	0,44	0,44	0,42	0,43	—
> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05
0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
0,84	0,87	0,94	0,93	1,07	1,01	1,01
0,27	0,27	0,22	0,33	0,24	0,26	0,24
1,196	1,272	1,258	1,318	1,360	1,378	1,374
14,97	12,54	15,91	13,96	15,63	14,75	12,75
9,96	9,84	9,89	9,84	9,31	9,53	—
2,61	2,61	3,10	2,89	3,31	3,03	2,89
1,55	1,40	1,76	1,29	1,97	1,70	1,40
1,35	1,52	1,44	1,46	1,40	1,39	1,54

Wir haben uns nun noch der Frage zuzuwenden, wie weit das neue Merkmal die Erkennung von Tresterweinverschnitten ermöglicht oder wenigstens erleichtert. Man wird von vornherein erwarten dürfen, dass durch die Vermischung eines Naturweines mit Tresterwein der ursprüngliche Procentgehalt des ersteren an Weinsteinsäure, die mit alkalischen Erden verbunden ist, erheblich vermindert, also merklich unter 0,1 *g* in 100 *cc* herabgesetzt wird. Wir theilen in Tabelle V (S. 492) eine grössere Anzahl Analysen von Weinen mit, die wir aus guten Gründen für Tresterweinverschnitte zu halten berechtigt sind. Für die meisten derselben trifft das zu, was wir soeben voraussagten. Wir glauben daher, dass ein solch' niedriger Werth für die an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure, wo er sich neben anderen Abnormitäten findet, als belastendes Verdachtsmoment bei der Beurtheilung der Weissweine Berücksichtigung verdient.[1])

Sämmtliche Weine der Tabelle V sind Weissweine. 1 und 2 wurden uns direct als Tresterweinverschnitte bezeichnet. Gerade für sie trifft das Kennzeichen freilich nicht ein. Sie sind — wir wissen das allerdings nicht positiv — vielleicht unter Verwendung von Weinsteinsäure bereitet. Auch 3 und 4 sind eingestandener Maassen Tresterweinverschnitte; sie sind Producte, erhalten durch gemeinsame Vergährung des Mostabzugs mit den Tresterabzügen.

Die Proben 5, 6 und 7 entstammten demselben Keller wie die Nummern 4 bis 7 der Tabelle III, und besondere uns bekannt gewordene Verhältnisse lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass diese drei Proben Verschnitte eines und desselben Weines mit wechselnden Mengen Tresterwein darstellen. Nummer 5 würde dem unvermischten Wein am nächsten stehen, Nummer 7 wohl den grössten Tresterweinzusatz erhalten haben.

Zu den übrigen Nummern haben wir besondere Bemerkungen nicht zu machen; das ausdrückliche Eingeständniss, dass sie Tresterweinverschnitte sind, liegt uns für keine derselben vor. Doch war auch ohnedies für alle hinreichender Verdacht vorhanden, der eben durch die chemische Analyse eine weitere Stütze fand. Wir lenken die Aufmerksamkeit noch auf Nummer 16, angeblich ein 1890er rheinhessischer Wein. Er ist mit unreinem Stärkezucker hergestellt, was heute beinahe als Curiosum gelten kann.

---

[1]) Dass auch bei Naturweinen unter Umständen so niedrige Werthe vorkommen können, ergibt sich aus dem auf S. 481 Mitgetheilten.

In den vorstehenden Analysentabellen sind noch einige Werthe aufgeführt, über die kurze Bemerkungen hier folgen mögen.

Das Verhältniss des Glycerins zum Alkohol übersteigt bei allen von Barth und von uns analysirten Tresterweinen die untere Grenze 7 : 100 und beträgt im Grossen und Ganzen etwa 10 : 100. Diese Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit des Schlusses, den Ed. Spaeth und J. Thiel[1]) aus den Untersuchungen von L. Weigert und L. Scholz[2]) zogen, dass bei Tresterweinen meist höhere Glycerinverhältnisse vorkommen. Auch die eigenen Analysen von Spaeth und Thiel führen mit wenigen Ausnahmen zu demselben Ergebniss.

Zu den Werthen betreffend zuckerfreies Extract und die säurefreien Extractreste ist nichts zu bemerken. Dann folgt eine Reihe, welche als »totaler Extractrest« bezeichnet ist. Diesen Namen hat der eine von uns[3]) früher für die Differenz zwischen zuckerfreiem Extract einerseits und der Summe von nichtflüchtigen Säuren, Glycerin und Mineralstoffen andererseits in Vorschlag gebracht. Beide[4]) haben wir auch bereits versucht, einen unteren Grenzwerth für diesen Rest aufzustellen und diesen für die eben genannte Berechnungsweise etwa zu 0,35 *g* in 100 *cc* gefunden. Bei den Analysen von Tresterweinen, die Spaeth und Thiel mitgetheilt haben, wird diese Grenze meist nicht erreicht. Auf Grund dieses Materials gab der eine von uns[5]) früher an, ein niedriger totaler Extractrest sei ein wesentliches Kennzeichen der Tresterweine, namentlich der späteren Abzüge. In dieser Allgemeinheit möchte er das auf Grund der in vorliegender Arbeit veröffentlichten Analysen nicht mehr aufrecht erhalten; der totale Extractrest der Tresterweine kann die untere Grenze zuweilen nicht unerheblich überschreiten. Höhere Werthe desselben werden meist mit höheren Werthen für den Gerbstoffgehalt Hand in Hand gehen, die ja — wie Barth[6]) zeigte — ein directes Maass für die Auslaugung der Trester sind.

---

1) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896, S. 724.

2) Mittheil. d. Versuchsstation in Klosterneuburg. Heft 5, Tab. 35. (1888).

3) L. Grünhut. Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897, S. 123.

4) W. Fresenius-Borgmann. Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 2. Aufl. Wiesbaden 1897, S. 165. — L. Grünhut, a. a. O., S. 123 und diese Zeitschrift **37**, 241. (1898).

5) L. Grünhut, a. a. O. S. 126.

6) Vergl. weiter unten S. 503.



Tabelle

Tresterwein-

	1.	2.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9939	0,9943
Polarisation (Grade Wild, 200 *mm*-Rohr)	—	—
100 *cc* Wein enthalten Gramm:		
Alkohol	7,33	7,06
Gesammtextract	1,625	1,542
Mineralstoffe	0,169	0,167
Freie Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,497	0,505
Flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure	—	—
Nichtflüchtige Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	—	—
Gesammt-Weinsteinsäure	0,226	0,215
Weinstein	0,109	0,094
An alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure	0,139	0,140
Freie Weinsteinsäure	0,001	
Glycerin	—	—
Zucker, berechnet als Invertzucker	—	—
Gerbstoff	0,019	0,015
Salpetersäure	—	—
Extract [= Gesammtextract (eventuell — Zucker + 0,1)]	—	—
Extract minus freie Säuren	—	—
Extract minus nichtflüchtige Säuren	—	—
Totaler Extractrest	—	—
Säurerest nach Möslinger	—	—
Extractrest nach Barth	—	—
Auf 100 *g* Extract kommen Mineralstoffe	—	—
Auf 100 *g* Alkohol kommt Glycerin	—	—
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) insgesammt	1,50	—
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) wasserlöslich	0,58	0,50
Alkalinitätsfactor	0,89	—

Der Chlorgehalt und Schwefelsäuregehalt aller Weine war normal.

V.

Verschnitte.

3.	4.	5.	6.	7.	8.
0,9937	0,9907	0,9934	0,9939	0,9940	0,9946
— 0,08°	+ 0,11°	— 0,04°	— 0,08°	— 0,08°	— 0,04°
8,70	9,92	7,46	7,19	7,26	6,47
2,148	1,789	1,634	1,625	1,611	1,519
0,203	0,190	0,142	0,177	0,201	0,167
0,528	0,384	0,437	0,445	0,455	0,460
0,031	0,028	0,061	0,076	0,093	0,036
0,489	0,350	0,361	0,350	0,339	0,415
0,207	0,185	0,164	0,145	0,117	0,171
0,198	0,205	0,103	0,128	0,092	0,196
0,049	0,021	0,082	0,043	0,043	0,015
0	0	0	0	0	0
0,65	0,64	0,77	0,66	0,46	0,61
0,071	0,054	0,033	0,030	0,027	0,032
0,074	0,093	—	—	—	—
0	0	0	0	0	0
2,148	1,789	1,634	1,625	1,611	1,519
1,620	1,405	1,197	1,180	1,156	1,059
1,659	1,439	1,273	1,275	1,272	1,104
0,81	0,61	0,36	0,44	0,61	0,33
0,385	0,257	0,279	0,277	0,280	0,329
1,778	1,324	—	—	—	—
9,45	10,62	8,69	10,89	12,48	10,99
7,47	6,45	10,32	9,18	6,34	9,43
1,75	1,80	1,23	1,45	1,60	1,62
1,05	1,09	0,55	0,68	0,49	1,04
0,86	0,95	0,87	0,82	0,80	0,97

Tabelle

Tresterwein-

	9.	10.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9946	0,9941
Polarisation (Grade Wild, 200 *mm*-Rohr)	— 0,15°	— 0,26°
100 *cc* Wein enthalten Gramm:		
Alkohol	6,90	7,36
Gesammtextract	1,596	1,655
Mineralstoffe	0,160	0,157
Freie Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,420	0,388
Flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure	0,062	0,067
Nichtflüchtige Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,342	0,304
Gesammt-Weinsteinsäure	0,173	0,147
Weinstein	0,195	0,145
An alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure	0,017	0,031
Freie Weinsteinsäure	0	0
Glycerin	0,55	0,55
Zucker, berechnet als Invertzucker	0,156	0,208
Gerbstoff	—	—
Salpetersäure	0	0
Extract [= Gesammtextract (eventuell — Zucker + 0,1)]	1,540	1,547
Extract minus freie Säuren	1,120	1,159
Extract minus nichtflüchtige Säuren	1,198	1,243
Totaler Extractrest	0,49	0,54
Säurerest nach Möslinger	0,255	0,230
Extractrest nach Barth	—	—
Auf 100 *g* Extract kommen Mineralstoffe	10,39	10,15
Auf 100 *g* Alkohol kommt Glycerin	7,97	7,47
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) insgesammt	1,65	1,44
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) wasserlöslich	1,04	0,77
Alkalinitätsfactor	1,03	0,92

Der Chlorgehalt und Schwefelsäuregehalt aller Weine war normal.

V.

Verschnitte.

11.	12.	13.	14.	15.	16.
0,9939	0,9936	0,9981	0,9973	0,9954	0,9996
— 0,11°	— 0,08°	± 0°	± 0°	— 0,04°	+ 1,06° [1])
6,73	7,39	5,14	6,21	6,79	5,14
1,456	1,592	1,804	1,993	1,845	2,124
0,176	0,185	0,243	0,226	0,233	0,242
0,543	0,422	0,592	0,678	0,558	0,716
0,106	0,046	0,064	0,063	0,064	0,062
0,410	0,364	0,513	0,600	0,478	0,638
0,215	0,136	0,172	0,169	0,106	0,166
0,246	0,171	0,190	0,160	0,133	0,166
0,018	0	0,021	0,041	0	0,038
0	0	0	0	0	0
0,47	0,60	0,41	0,52	0,49	0,39
0,007	0,122	0,038	0,050	0,010	0,574 [2])
0,019	0,017	0,025	0,022	0,020	0,013
0	0	0	0	0	vorhanden
1,456	1,570	1,804	1,993	1,845	1,650
0,913	1,148	1,212	1,315	1,287	0,934
1,046	1,206	1,291	1,393	1,367	1,012
0,40	0,42	0,64	0,60	0,64	0,38
0,302	0,296	0,427	0,515	0,425	0,555
1,361	1,485	1,679	1,883	1,745	1,585
12,09	11,78	13,47	11,34	12,63	14,67
6,98	8,12	7,98	8,37	7,22	7,59
2,02	1,73	2,06	2,11	1,90	1,95
1,31	1,00	1,01	0,85	0,76	0,85
1,15	0,94	0,85	0,93	0,82	0,81

[1]) Nach der Vergährung, Alkoholfällung und Concentration auf $^1/_7$ betrug die Polarisation + 3,23° Wild.

[2]) Nach der Inversion Sachsse, berechnet als Dextrose. — Die directe Zuckerbestimmung hatte 0,158 *g* ergeben.

Weiter zeigen die Analysentabellen noch eine Rubrik, welche die Ueberschrift Alkalinitätsfactor trägt. Dieselbe soll die Beziehungen erkennen lassen, die zwischen dem Aschegehalt eines Weines und der Alkalinität der Asche bestehen. Unter Alkalinitätsfactor verstehen wir die Gesammt-Alkalinität, die 0,1 *g* Mineralstoffen entspricht, ausgedrückt in Cubikcentimetern Normal-Alkali. Es ist also

$$\text{Alkalinitätsfactor} = \frac{\text{Gesammt-Alkalinität} \times 0,1}{\text{Mineralstoffgehalt.}}$$

Welche Bedeutung dieser Factor für die Beurtheilung der Tresterweine im Besonderen und der Weine im Allgemeinen nach unserer Auffassung besitzt, wollen wir im Folgenden darlegen.

Das neue Merkmal, das wir zur Kennzeichnung der Tresterweine heranzogen, beruht — wenn wir von der üblichen und auch von uns bevorzugten Berechnungsweise abstrahiren — auf dem Verhältniss des Weinsteinsäuregehaltes zur Alkalinität der Asche. Dieses Kennzeichen kann demnach folgerichtig nur angewendet werden, wenn die ihm zu Grunde liegenden Momente nicht durch secundäre Vorgänge beeinflusst werden. Von solchen secundären Vorgängen, welche die Alkalinität der Weinasche zu ändern vermögen, sind in erster Linie zu nennen: der Zusatz organischer Säuren und eine wiederholte starke Schwefelung. Durch den Zusatz organischer Säuren können die Bindungsverhältnisse der Mineralbestandtheile derart verändert werden, dass eine an Carbonaten wesentlich reichere Asche, also eine Asche von relativ hoher Alkalinität, entsteht.[1]) In der That haben wir bereits oben darauf hingewiesen, dass in dem Specialfalle, dass die zugesetzte Säure Weinsteinsäure ist, unser Kennzeichen nicht mehr zutrifft. Durch wiederholtes starkes Schwefeln wird der Gehalt des Weines an schwefliger Säure ziemlich gross. Ein Theil derselben geht in Folge von Oxydation in Schwefelsäure über, und die Asche eines solchen Weines wird eine relativ geringe Alkalinität besitzen. Wenn auch von Haus aus, das heisst vor dem Einbrennen, in solchen Weinen alle Weinsteinsäure in Form von Weinstein vorhanden war, so wird sie nunmehr bei der Analyse auch in anderer Bindungsform gefunden werden, und unser Kennzeichen versagt. Ob dieser Fall vorliegt, lässt sich leicht durch eine Schwefelsäurebestimmung erkennen. Man sollte daher eine solche,

---

[1]) Auch durch Entsäuern des Weines kann der Alkalinitätsfactor eines Weines erhöht werden.

wenigstens nach einer Annäherungsmethode [1]), immer ausführen. Auch das, für die gewöhnlichen Weissweine allerdings so gut wie gar nicht in in Betracht kommende Gypsen würde eine Verminderung des Alkalinitätsfactors bedingen.

Die vorstehenden Darlegungen zeigen, dass die Anwendung des von uns in dieser Abhandlung mitgetheilten Merkmals auf die Beurtheilung der Weine an die Voraussetzung einer normalen Alkalinität der Asche geknüpft ist. Es fragt sich daher, was als »normale Alkalinität« der Asche anzusehen ist. Vielfache Berechnungen an dem in der deutschen Weinstatistik niedergelegten Analysen-Material, sowie zahlreiche von uns selbst ausgeführte Bestimmungen haben ergeben, dass der Alkalinitätsfactor bei normal bereiteten und normal geschwefelten Weinen in der Regel **0,8** bis **1,0** ist und nur selten darüber hinaus geht. Dieser Werth entspricht auch demjenigen, welchen der eine von uns [2]) bereits früher für den mittleren Kohlensäuregehalt der Weinasche angegeben hat. 18 % Kohlensäure in der Weinasche entsprechen einem Alkalinitätsfactor 0,82.

Auch für die Tresterweine gelten nach unseren Analysen (Tabelle III) etwa dieselben Grenzwerthe für den Alkalinitätsfactor wie für sonstige Weine. Barth's Analysen (Tabelle IV) zeigen dagegen höhere Alkalinitätsfactoren. Sollten vielleicht diese selbst bereiteten Producte überhaupt nicht geschwefelt sein oder ist die Analyse vorgenommen worden, als die Weine noch sehr jung waren, die Weinsteinausscheidung also noch nicht beendet war? Besonders hoch sind bei Barth die Alkalinitätsfactoren derjenigen Producte, die unter Verwendung von Weinsteinsäure hergestellt sind.

Weine, deren Alkalinitätsfactor erheblich unter der angegebenen Norm (0,8 bis 1,0) liegt, werden demnach einer besonderen Prüfung darauf zu unterwerfen sein, ob sie nicht überschwefelt sind. Solche, bei denen dieser Factor die Norm erheblich überschreitet, sind einer näheren Untersuchung auf zugesetzte organische Säuren zu unterziehen. Bestimmte Grenzwerthe lassen sich nach beiden Seiten hin zur Zeit noch nicht aufstellen.

---

[1]) Vergl. W. Fresenius-Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 2. Aufl. Wiesbaden 1897, S. 119.

[2]) L. Grünhut. Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897, S. 149.

Von dieser Betrachtungsweise glauben wir, dass sie nach einer Richtung hin allgemeinere Bedeutung gewinnen kann. Bei der sogleich näher zu besprechenden Verwerthung des Säurerestes nach Möslinger für die Weinbeurtheilung wird, wie wir unten ausführen, in vielen Fällen eine mehr oder minder umfangreiche Prüfung auf etwaigen Zusatz organischer Säuren erforderlich. Hierfür wird vielleicht die Ermittelung des Alkalinitätsfactors nach unseren Ausführungen die Rolle einer Vorprüfung übernehmen können. Wir wollen das, bei dem geringen Maasse bisheriger Erfahrungen über diesen Gegenstand, noch nicht mit voller Bestimmtheit aussprechen. Doch glauben wir die Aufmerksamkeit der Fachgenossen nachdrücklich auf diese Betrachtungsweise lenken zu dürfen [1]).

Die Besprechung der übrigen in den Tabellen sich findenden Spalten führt uns von selbst zur Behandlung der bisher zur Charakterisirung der Tresterweine, beziehungsweise Tresterweinverschnitte, angegebenen Merkmale. Ausser einigen älteren Beurtheilungsnormen sind in dieser Hinsicht namentlich zwei neuere bemerkenswerthe Arbeiten von M. Barth [2]) und von W. Möslinger [3]) zu berücksichtigen, wenn auch die letztere nicht diesen Punkt allein und in erster Linie behandelt.

In der älteren Litteratur finden sich fast ausschliesslich zwei Merkmale für Tresterweine angeführt: ein relativ hoher Mineralstoffgehalt, das heisst ein solcher, der wesentlich höher ist als der zehnte Theil des Gesammt-Extractes, und ferner ein hoher Gerbstoffgehalt. Von wem das erste Kennzeichen ursprünglich angegeben wurde, lässt sich kaum noch feststellen; der Gerbstoffgehalt scheint in diesem Sinne zuerst von J. Nessler und M. Barth [4]) angeführt worden zu sein. Beide Merkmale sind in der That charakteristisch für Tresterweine; da wo sie zusammen auftreten, lässt sich bereits auf sie allein ein ziemlich begründeter Verdacht erheben. Geht man aber in's Einzelne, so erkennt man bald wie schwer es ist nach beiden Richtungen hin feste zahlenmässige Ausdrücke als Normen der Beurtheilung einzuführen.

---

[1]) Vergl. hierzu auch die Ausführungen von L. Grünhut auf der diesjährigen Versammlung des Verbandes selbstständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands (Zeitschrift für öffentliche Chemie **5**, 338 (1899).

[2]) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. **2**, **106** (1899).

[3]) Ebenda. **2**, 93 (1899).

[4]) Diese Zeitschrift **23**, 322. (1884).

Das Auftreten relativ hoher Mineralstoffmengen ist durchaus nicht auf Tresterweine beschränkt, man beobachtet es vielmehr in gewissen Weinbaugebieten in einzelnen Jahrgängen regelmässig auch bei Naturweinen. In manchen Jahrgängen sind solche abnorm zusammengesetzten Weine geradezu häufiger als Producte, welche der üblichen Regel entsprechen. Andererseits kann bei Weinen, die von Haus aus in Beziehung auf das Aschen-Extract-Verhältniss normal waren, durch eine fehlerhafte oder unvorsichtige Kellerbehandlung — namentlich durch einen zu hohen Kochsalzzusatz bei der Schönung — nachträglich ein relativ hoher Mineralstoffgehalt hervorgerufen werden. In unserer Praxis sind uns wiederholt Weine vorgekommen, die in mancher Beziehung als Tresterweine verdächtig waren, die auch relativ aschenreich waren, die aber doch nicht endgültig als solche bezeichnet werden konnten, weil sich bei näherer Untersuchung zeigte, dass der eben erwähnte Fall vorlag. So bei den beiden folgenden Weinen:

	I.	II.
	Gramm in 100 *cc*	Gramm in 100 *cc*
Extract	1,882	1,872
Mineralstoffe	0,296	0,314
Chlor	0,054	0,054
Entsprechend Chlornatrium	0,089	0,089
Kochsalzfreie Mineralstoffe	0,207	0,225

Schliesslich muss erwähnt werden, dass auch Tresterweine vorkommen, deren Aschengehalt wenig oder gar nicht von demjenigen der normalen Naturweine abweicht.[1])

Ein hoher Gerbstoffgehalt soll für Tresterweine charakteristisch sein. Es ist zunächst fraglich, was man hier unter »hoch« zu verstehen hat, und die verschiedenen Autoren sind hierüber durchaus nicht einig. Bei weissen Tresterweinen beobachteten L. Weigert und L. Scholz[2]) 0,017 bis 0,032 *g* Gerbstoff in 100 *cc*; Spaeth und Thiel fanden 0,013 bis 0,045 *g*, meist jedoch 0,02 bis 0,03 *g*. Unsere eigenen Analysen (Tabelle III) geben neben höheren Werthen auch solche, die zwischen 0,017 und 0,022 *g* liegen; Barth (Tabelle IV) fand 0,008 bis

[1]) Vergl. die Analysen von Ed. Spaeth und J. Thiel, Zeitschrift f. angewandte Chemie 1896, S. 724; namentlich I. IV, V, VII und X. Ferner H. Weller, diese Zeitschrift **36**, S. 438, No. 11 (1897).

[2]) Mittheil. d. Versuchsstation in Klosterneuburg, Heft **5**, Tab. 35 (1888).

0,02 *g* in 100 *cc*. Des Letzteren Bestimmungen sind colorimetrisch ausgeführt, alle übrigen — einschliesslich der unserigen — erfolgten nach Neubauer-Löwenthal.

Spaeth und Thiel bezeichnen die von ihnen gefundenen Werthe an einer Stelle als »hoch«, an einer zweiten als »sehr hoch«, an einer dritten Stelle nennen sie einen Gerbstoffgehalt von 0,035 *g* in 100 *cc* sogar »ausserordentlich hoch«. Vergleicht man mit diesen Ergebnissen die Erfahrungen über den Gerbstoffgehalt der weissen Naturweine, so kann man diesen Bezeichnungen unmöglich beistimmen. Ausreichendes Material über den Gerbstoffgehalt der Weissweine ist nur in den Untersuchungen M. Barth's[1]) über die letzten Elsässer und Lothringer Jahrgänge veröffentlicht. Danach schwankt er in diesen Producten meist zwischen 0,001 und 0,005 *g* in 100 *cc*, erreicht nur selten die Höhe von 0,01 *g* und noch seltener die von 0,015 und 0,02 *g* in 100 *cc*. Werthe, die von Spaeth und Thiel schon als hoch bis sehr hoch bezeichnet wurden, kommen also unter Umständen noch bei normalen Naturweinen — wenn auch selten — vor. Will man eine Grenzzahl für den Gerbstoffgehalt aufstellen, so kann dies auch auf Grund unseres heutigen Wissens keine andere sein, als die früher von Nessler und Barth[2]) angegebene Zahl 0,03 *g* in 100 *cc*. Normal bereitete Weissweine enthalten niemals mehr als diese Menge. Weissweine, die reicher daran sind, müssen entweder eine längere Maischegährung durchgemacht haben, oder sie haben vor dem Schönen Tanninzusatz erhalten, und zwar mehr als sich nachher mit dem Schönungsmittel wieder abgeschieden hat, oder sie sind Tresterweine.

Man erkennt also, dass — soweit zunächst die oben angeführten Untersuchungsergebnisse in Betracht kommen — der Gerbstoffgehalt der weissen Tresterweine in sehr vielen Fällen unterhalb dieser Grenzzahl bleibt, dann aber allerdings doch ziemlich nahe an dieselbe herankommt. Eine derartige Annäherung an die Grenze wird daher gegebenen Falls immer als ein Verdachtsmoment dienen können, aber niemals beweisend sein. Andererseits wird aber die Grenze auch wesentlich überschritten. Barth[3]) gibt an, dass der Gerbstoffgehalt weisser Tresterweine bis zu

---

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 652—662 (1892); **33**, 700—707. (1894); **34**, 716—719 (1895); **36**, 490—493 (1897); **37**, 658—663 (1898).

[2]) Diese Zeitschrift **23**, 322 (1884).

[3]) Böckmann's chemisch-technische Untersuchungsmethoden 3. Aufl. **2**, S. 363 (1893).

0,1 *g* in 100 *cc* steigen könne; auch wir haben Werthe von ansehnlicher Höhe — 0,06 bis 0,08 *g* in 100 *cc* — beobachtet. (Vergl. Tabelle III).

Die rothen Tresterweine sind, im Gegensatz zu den weissen, gerbstoffärmer als die entsprechenden normalen Producte. Das geht namentlich aus den Analysen von A. Girard[1]) hervor. Spaeth und Thiel[2]) scheinen die Richtigkeit derselben zu bezweifeln. Nach ihrer Ansicht stünden dieselben »sowohl mit den allgemeinen Ansichten über die Tresterweinbestandtheile, aber besonders mit den von L. Weigert und L. Scholz und den von ihnen selbst gefundenen im Widerspruch.« Auf das Unzutreffende dieser Behauptung hat der eine von uns bereits früher hingewiesen.[3]) Rothweintrester stellen — wegen der vorausgegangenen Maischegährung — ein bereits extrahirtes Material dar, können also beim Aufguss mit Zuckerwasser und erneuter Vergährung nicht mehr so viel Gerbstoff abgeben, wie zuvor. Zwar bemerken Spaeth und Thiel, dass nach den Versuchen von Weigert und Scholz »mit der Wiederholung der Aufgüsse dis Menge des Gerbstoffes eine stets höhere wird.« Das würde gegen unsere eben geäusserte Ansicht sprechen. Weigert und Scholz[4]) fanden bei ihren Versuchen:

	Gramm Gerbstoff in 100 *cc*
im Most-Abzug	0,012
im ersten Aufguss	0,017
im zweiten Aufguss	0,029
im dritten Aufguss	0,027
im vierten Aufguss	0,032

Die Herstellung dieser »Weine« erfolgte jedoch in Beziehung auf die Dauer der Maischegährung unter ganz besonderen Bedingungen, die weder einen directen Vergleich der einzelnen Abzüge unter einander ermöglichen, noch auch die Anwendung der Ergebnisse auf die Beurtheilung der im Grossen dargestellten Tresterweine ohne weiteres zulassen. Die einzelnen Aufgüsse blieben nur so lange auf den Trestern stehen, bis die Gährung begann; dann wurde abgezogen. Bei dem ersten Aufguss geschah das nach 24 Stunden, bei jedem neuen Aufguss trat die Gährung immer später ein. Wenn also hier die späteren Aufgüsse einen höheren Gerbstoffgehalt aufwiesen, so ist das

1) Comptes rendus **95**, 227 (1882).
2) a. a. O., S. 722.
3) L. Grünhut. Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897, S. 142.
4) Mittheil. der Versuchsstation in Klosterneuburg. Heft 5, Tab. 35 (1888).

lediglich auf das längere Stehenlassen der Maische zurückzuführen, welches eine vollständigere Extraction der durch den ersten Aufguss nur unvollkommen erschöpften Trester gestattete. Bei einer zweiten Versuchsreihe, die Weigert und Scholz mit rothen Laska-Trauben unter Innehaltung langer Maischgährung durchführten, ergab sich vollste Uebereinstimmung mit Girard's Ergebnissen. Der Mostabzug gab einen Wein mit 0,139 *g*, der Tresterwein enthielt 0,097 *g* Gerbstoff (und Farbstoff) in 100 *cc*. Für die Praxis lassen sich aber auch diese Versuche nicht zur Vergleichung heranziehen, denn die Maischegährung war bei ihnen eine viel zu lange; sie währte 7 Wochen.

Man wird auf Grund dieser Darlegungen zugeben müssen, dass ein Zweifel an der Richtigkeit von Girard's Resultaten unberechtigt ist. Es bleibt also vorläufig die Thatsache bestehen, dass die rothen Tresterweine relativ gerbstoffarm sind. Damit entfällt aber auch die Möglichkeit, bei der Beurtheilung der Rothweine den Gerbstoffgehalt ohne weiteres als diagnostisches Merkmal zu verwerthen, und zwar deshalb, weil sich eine untere Grenze für den Gehalt der Natur-Rothweine an Gerbstoff nicht aufstellen lässt. Namentlich die sogenannten Beerweine, bei welchen die Kämme nicht mit gemaischt werden, sind gerbstoffarm. Nach Nessler und Barth[1]) enthalten sie nur 0,05 bis 0,10 *g* Gerbstoff in 100 *cc*. Die Untersuchungen Barth's[2]) an Lothringer Rothweinen ergaben, dass dieselben meist ebenfalls nur 0,05 *g* in 100 *cc* enthalten, zuweilen sogar noch weniger. Schliesslich kommt für die ganze Sachlage noch in Betracht, dass ein niedriger Gerbstoffgehalt eines Rothweines auch die Folge oft wiederholter Schönungen mit Hausenblase, Gelatine oder Eiweiss sein kann.[3])

Die vorstehenden Darlegungen genügen, um zu zeigen, wie schwierig es ist trotz der ausgesprochenen Sonderstellung, welche die Tresterweine in Beziehung auf ihren Gerbstoffgehalt einnehmen, ein abschliessendes Urtheil auf diese Eigenart zu gründen. Es ist deshalb als ein Fort-

---

[1]) Diese Zeitschrift **23**, 322 (1884).

[2]) Vergl. zum Beispiel diese Zeitschrift **31**, 658 (1892), sowie die späteren Veröffentlichungen der Weinstatistik-Commission.

[3]) So wie bei den Rothweinen in Folge der Tresterauslaugung der Gerbstoffgehalt ein höherer ist, so zeigen sie auch, wie oben bereits hervorgehoben, in Folge der Tresterauslaugung eine Analogie mit weissen Tresterweinen in Beziehung auf die Bindungsverhältnisse der Weinsteinsäure. (Vergl. S. 487.)

schritt anzusehen, dass M. Barth[1]) in einer bereits erwähnten neueren Arbeit es unternahm, dieses Merkmal wesentlich zu verschärfen, indem er den Gerbstoffgehalt zum Gesammt-Extract in Beziehung setzte. Wir geben seinen Gedankengang im Folgenden wieder.

Von den Bestandtheilen eines Tresterweines entstammt das Glycerin dem zugesetzten Zucker, alle übrigen sind — wenn man zunächst von dem Falle eines zuweilen üblichen Weinsteinsäure-Zusatzes absieht — Extractstoffe aus den Trestern. Sie sind also gleicher Herkunft wie der Gerbstoff und müssen folglich zu der Menge desselben in einer bestimmten, wenig veränderlichen Relation stehen. Barth hat jedoch — offenbar aus praktischen Gründen — darauf verzichtet, gerade diese Beziehung, die sich als die naturgemässeste ergeben würde, näher zu verfolgen. An einer Stelle seiner Arbeit hat er darauf hingewiesen, dass der Extractrest, den man erhält, wenn man vom Gesammtextract das Glycerin, die nichflüchtigen Säuren nnd die Aschenbestandtheile (»abgesehen von deren relativ hoher Menge«) abzieht, bei den von ihm dargestellten Tresterweinen mindestens das Zehnfache des Gerbstoffgehaltes beträgt. Aber auch diese Gesetzmässigkeit benutzt Barth noch nicht als endgültiges Kriterium; sie dient ihm vielmehr nur zur allgemeinen Bestätigung der Thatsache, dass mit steigendem Gerbstoffgehalt auch das Gesammt-Extract eines Tresterweines anwachsen müsse.

Gestützt auf diese Erkenntniss argumentirt Barth weiter, dass bei jeder Art der Weinbereitung, mit welcher ein Auslaugen von Tresterbestandtheilen verknüpft ist, eine entsprechende, mit dem Gerbstoffgehalt correspondirende Extracterhöhung verbunden sein muss. Für alle so hergestellten Weine kann demnach die übliche untere Grenze für das Gesammtextract (1,50 *g* in 100 *cc*) nicht gültig sein, sie fordern vielmehr die Feststellung eines höheren Grenzwerthes. Hierher gehören alle Rothweine, ferner die Weissweine mancher Gegenden, wie des Unterelsass, in welchen man dieselben eine längere Maischegährung durchmachen lässt, und schliesslich auch die Verschnitte von Naturweinen mit Tresterweinen.

Zur Aufsuchung neuer Grenzwerthe für diese Producte geht Barth von den zollbegünstigten rothen Verschnittweinen aus. Die unterste

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 106—118 (1899).

Extractgrenze für dieselben ist auf 2,8 *g* in 100 *cc* festgesetzt. Sie liegt also um 1,3 *g* höher als die unterste Grenze für deutsche Weine und geht andererseits nach Barth's Untersuchungen mit einem Gerbstoffgehalt von 0,25 *g* in 100 *cc* Hand in Hand. »Es entspricht also die Extracterhöhung in Folge der Tresterauslaugung hier etwa dem fünffachen Betrage des Gerbstoffgehaltes. Und in dieser Form könnte man die Extracterhöhung mit Fug und Recht auch für die deutschen Rothweine als Typen derjenigen Weine, welche normaler Weise mit Trestern vergähren, verlangen.« Wenn man eine solche Forderung nicht nur auf Rothweine beschränkt, sondern auf alle deutschen Weine, auch die weissen, ausdehnt, so ist damit ein Mittel gegeben, eine künstliche Extracterhöhung übergallisirter Producte durch Vergährenlassen über den Trestern oder durch nachträglichen Verschnitt mit Tresterweinen zu kennzeichnen.

Wie man sieht, gehen Barth's Untersuchungen durchaus nicht darauf aus, Merkmale der reinen Tresterweine aufzufinden. [1]) Dieselben wollen vielmehr die ungesetzliche Verwendung solcher Producte zur Verschleierung der wahren Beschaffenheit übergallisirter Weine, beziehungsweise die Umwandlung der letzteren in sogenannte »analysenfeste« Weine, erkennen lehren. Hierzu scheint sich der eingeschlagene Weg ausserordentlich zu eignen, und die Wichtigkeit des Gegenstandes fordert zur allseitigen Nachprüfung dieses Vorschlages auf.

Die Logik von Barth's Argumentation ist eine so zwingende, dass in Beziehung darauf ein Einwand ausgeschlossen erscheint. Die Kritik kann unseres Erachtens nur da einsetzen, wo es sich um eine Nachprüfung des aufgestellten Factors **5** handelt. Mit Beziehung hierauf

---

[1]) Sie lassen sich aber auch auf diese anwenden. Weil Tresterweine — abgesehen von Glycerin — ihren Extractgehalt fast ausschliesslich der Tresterauslaugung verdanken, so muss auch bei ihnen die Differenz zwischen Gesammt-Extract und dem fünffachen Betrage des Gerbstoffgehaltes unter 1,50 zurückbleiben. Unsere, sowie Barth's Analysen (Tabelle III und IV dieser Arbeit) bestätigen das mit einer einzigen Ausnahme. (No. 4 von Barth.) Bei Barth's Analysen bleibt allerdings bereits das Gesammt-Extract fast in allen Fällen hinter 1,50 *g* zurück. — Das Kennzeichen, von dem hier die Rede ist, passt aber auch auf eine grosse Anzahl Weine, die lediglich bis nahe an die gesetzliche Extractgrenze gestreckt wurden; es ist also kein specifisches für Tresterweine.

sind wir zu Ergebnissen gelangt, die sich nicht vollständig mit denjenigen von Barth decken.

Barth leitete seinen Factor, wie wir oben anführten, aus der Zusammensetzung der italienischen rothen Verschnittweine ab. Er fand ihn auch bestätigt für die gerbstoffreichen dalmatinischen und spanischen rothen Deckweine, sowie andererseits auch für die extractärmsten deutschen Rothweine aus Trollinger- und aus Portugiesertrauben. Für unsere Nachprüfung glaubten wir vor allen Dingen auf C. Neubauer's klassische »Studien über den Rothwein«[1]) zurückgreifen zu müssen. Die Extractbestimmungen, die Neubauer in dieser Arbeit mittheilt, führte er durch Eindunsten von 10 *cc* Wein in einem Porzellanschiffchen über Glassplittern und darauf folgendes 1 $^1/_2$ bis 2stündiges Trocknen in einem trocknen Luftstrom aus, also nach einem Verfahren, das nach R. Fresenius und E. Borgmann[2]) mit unserem heutigen übereinstimmende Resultate liefert. Der Gerbstoff wurde nach dem von Neubauer[3]) modificirten Verfahren von Löwenthal bestimmt.[4]) Die Differenz zwischen Extract und dem fünffachen Betrage des Gerbstoffgehaltes bezeichnen wir in der Folge als »Extractrest nach Barth«.

Bei den von Neubauer untersuchten 16 rheinischen Rothweinen, ebenso wie bei 2 Wachenheimer Rothweinen ist der Extractrest nach Barth in allen Fällen erheblich grösser als 1,5 *g* in 100 *cc*. Von 13 rheinhessischen Rothweinen liegt nur bei einem dieser Werth unter 1,5, er beträgt bei demselben 1,490. Ebenso entsprechen von 15 österreichischen Rothweinen alle bis auf einen der von Barth aufgestellten Norm, und auch bei diesem einen beträgt der Extractrest nach Barth noch 1,498 *g*. Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse bei den untersuchten 14 französischen Rothweinen und bei den 10 Ahrweinen. Wir theilen die bei diesen erhaltenen Ergebnisse im Auszuge in den beiden folgenden Tabellen mit:

---

1) Annalen der Oenologie **2**, 1—41 (1872).

2) Diese Zeitschrift **22**, 47 (1883).

3) Annalen der Oenologie **2**, 2 (1872).

4) Der Gerbstoff ist hier mit dem Farbstoff zusammen bestimmt; das geschieht aber auch bei Barth's colorimetrischer Methode. Barth erklärt sich ausserdem auch ausdrücklich damit einverstanden, dass der Farbstoff mit in die Berechnung einbezogen wird, weil er „ein Parallelbestandtheil aus den Trestern“ ist.

Französische Rothweine.

Laufende Nummer	Extract	Gerbstoff	Extractrest nach Barth	Extract minus 4 mal Gerbstoff	Preis pro 1 *hl.* Mk.
	Gramm in 100 *cc*				
1	2,283	0,229	**1.138**	**1,367**	22
2	2,376	0,186	**1,446**	1,532	26
3	2,508	0,223	**1,393**	1,616	33
4	2,534	0,196	**1,554**	1,750	57
5	2,546	0,223	**1,431**	1,654	61
6	2,514	0,207	**1,479**	1,686	79
7	2,919	0,233	1,754	1,987	105
8	2,320	0,189	**1,375**	1,564	96
9	2,439	0,200	**1.439**	1,639	140
10	2,720	0,208	1,680	1,888	—
11	2,668	0,187	1.733	1,920	—
12	2,370	0,229	**1,225**	**1,454**	—
13	2,376	0,227	**1,241**	**1,468**	—
14	2,244	0,159	**1,449**	1,608	—

Ahrweine.

Laufende Nummer	Zuckerfreies Extract	Gerbstoff	Extractrest nach Barth	Extract minus 4 mal Gerbstoff
	Gramm in 100 *cc*			
1	2,804	0,221	1,699	1,920
2	2,698	0,229	1,553	1,782
3	2,589	0,228	**1.449**	1,677
4	2,370	0,213	**1.305**	1.518
5	2,553	0,187	1.618	1,805
6	2,715	0,231	1,560	1,791
7	2.518	0,190	1,568	1,758
8	2,128	0,099	1,633	1,732
9	2,275	0,168	**1.435**	1,603
10	2.672	0.272	**1,312**	1,584

Beide Gruppen von Weinen zeigen, dass für dieselben der Factor **5**, den Barth vorschlug, als zu hoch anzusehen ist. Ein Zweifel an der Natur-Reinheit des von Neubauer untersuchten Materials kann wenigstens

für die Ahrweine kaum bestehen. Sie stammten vom Winzer-Casino in Ahrweiler und waren Neubauer vom landwirthschaftlichen Verein für Rheinpreussen zur Untersuchung übergeben. Die Proben französischer Weine verdankte Neubauer Herrn von Mumm, der sie im Jahre 1866 in Bordeaux direct von Bauern gekauft hatte. Die Preise dieser Producte, die oben in der Tabelle mit angeführt sind, sind allerdings zum Theil so niedrig, dass sie vielleicht Zweifel an der Naturreinheit rechtfertigen. Andererseits sind aber wieder die Gerbstoffgehalte so hoch, dass man den naheliegenden Gedanken, dass es sich um petiotisirte Weine handelt, mit Rücksicht auf unsere oben gemachten Darlegungen zurückzuweisen geneigt ist.

Wir möchten aus dem Vorhergehenden den Schluss ziehen, dass dem Factor 5 eine allgemeine Gültigkeit nicht zuerkannt werden kann. Bei aller Anerkennung, die wir dem von Barth entwickelten Princip zollen, glauben wir auf Grund unserer Darlegungen eine Herabsetzung des Factors, mit welchem der Gerbstoffgehalt zu multipliciren ist, befürworten zu müssen. Wir verkennen nicht, dass hiermit die Möglichkeit gesteigert wird, dass Fälschungen unentdeckt bleiben, aber trotzdem können wir es nicht für richtig halten, die Grenzen von vorn herein so eng zu ziehen, dass ein nicht unerheblicher Procentsatz von Naturweinen ihnen nicht mehr entspricht. Einen Vorschlag zur Festsetzung eines anderen Factors möchten wir an dieser Stelle ausdrücklich nicht machen. Wenn wir oben den Extractrest mit dem Factor 4 berechneten und ihn vergleichsweise neben dem Extractrest nach Barth stellten, so geschah dies, um zu zeigen, dass selbst dieser Norm ein Theil der französischen Weine noch nicht genügt.

Alles in Allem glauben wir unsere Ansicht dahin zusammenfassen zu können, dass der fruchtbare Gedanke, den Barth entwickelte, die ungetheilte Aufmerksamkeit der Fachgenossen verdient, dass aber die specielle Berechnungsweise, soweit sie den Factor 5 benutzt, noch nicht als endgültig feststehend angesehen werden kann. Um über diesen offenen Punkt volle Klarheit zu schaffen, müssen noch eingehendere Studien angestellt werden. Dazu wird auch gehören, dass man sich durch sorgfältige vergleichende Versuche davon überzeugt, ob das colorimetrische Verfahren der Gerbstoffbestimmung, nach welchem Barth arbeitet, Resultate liefert, die mit denjenigen übereinstimmen, welche man nach Neubauer-Löwenthal erhält. Untersuchungen in dieser

Richtung beabsichtigen wir demnächst anzustellen und hoffen in Kürze darüber berichten zu können.

Gleichzeitig mit Barth trat auch W. Möslinger[1]) mit einem Vorschlag zur Kennzeichnung der verfälschten, speciell der übergallisirten und durch nachträgliche Zusätze wieder »analysenfest« gemachten Weine hervor. Er baut sein Kriterium auf eine nähere Zergliederung der fixen Acidität des Weines auf. In der üblichen Ausdrucksweise unserer Analysenberichte berechnet man diesen Werth auf Weinsteinsäure. In Wahrheit setzt er sich aber zusammen aus freier und halbgebundener Weinsteinsäure, aus freier und halbgebundener Aepfelsäure und aus Bernsteinsäure. Zieht man von der gesammten fixen Acidität den Betrag der auf die saure Reaction influirenden Weinsteinsäure ab, also die gesammte freie Weinsteinsäure und die Hälfte der halbgebundenen Weinsteinsäure, so erhält man einen Werth, den Möslinger als »Säurerest« bezeichnet. Möslinger zeigt, dass bei rationell gallisirten Weinen, auch bei solchen, die bis zur gesetzlich zulässigen Grenze herab verdünnt sind, dieser Säurerest (der in üblicher Weise als Weinsteinsäure berechnet ist) nicht unter 0,28 *g* in 100 *cc* sinkt. Alle Weine, mit einer einzigen noch zu erwähnenden Ausnahme, deren Säurerest unterhalb dieses Werthes liegt, müssen also übergallisirt sein, auch wenn ihr Gehalt an Extract, Extractrest und Mineralstoffen noch den Bundesrathsvorschriften entspricht.[2]) Sie verdanken dann eben dieses Passen auf die Vorschriften einem nachträglichen, ungesetzlichen Zusatze von extractreicherem etc. Material. Unter die Zusätze, die auf diese Weise erkannt werden, sollen nach Möslinger auch die Tresterweine gehören, denn die dünneren unter denselben — »und nur diese dünneren kommen wegen ihres wenig ausgeprägten Eigengeschmackes hier in Betracht« — sind gleichfalls durch einen niedrigen Säuregehalt ausgezeichnet.

Wir möchten gleich bemerken, dass dieses Kriterium von Möslinger zweifellos alle anderen zur Zeit üblichen Zusätze zur nachträglichen Extracterhöhung entdecken lässt, dass es aber nach unseren Untersuchungen gerade die Erkennung von Tresterweinen und Tresterweinverschnitten nur in beschränktem Umfange ermöglicht. Das lehrt ohne

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genusmittel **2**, 93—106 (1899).

[2]) respective sie sind stärker gestreckt, als für eine „rationelle“ Säureverminderung im Sinne des Gesetzes nothwendig war, können also nicht mehr als „rationell verbessert“ angesehen werden.

weiteres ein Blick auf Tabelle III und V in dieser Arbeit. Sowohl unsere Analysen der Tresterweine (III) — und die meisten von diesen sind dünne — als auch diejenigen der uns aus dem Handel und durch Process-Gutachten zugänglich gewordenen Tresterweinverschnitte (V) zeigten, dass bei vielen dieser Producte der Säurerest zum Theil nicht unerheblich über 0,28 *g* in 100 *cc* hinausgeht. Allerdings hatten wir zu den Zeiten, als wir diese Analysen ausführten, noch keine Veranlassung, auf Citronensäure zu prüfen. Ein Zusatz an solcher könnte natürlich den Säuresest heben; er soll auch zuweilen vorkommen. Möslinger hat deshalb in Verbindung mit seinen hier besprochenen Vorschlägen auch ein vereinfachtes Verfahren zum Nachweis von Citronensäure mitgetheilt. Allein seitdem sollen sich bereits Zusätze anderer organischer Säure einzubürgern beginnen, so dass auf alle Fälle in Verbindung mit Möslinger's Kriterium eine umfangreiche Untersuchung auf Zusatz fremder Säuren nöthig werden dürfte.

Wir haben bereits erwähnt,[1]) dass die Höhe des Alkalinitätsfactors eine Art Vorentscheidung darüber zuzulassen scheint, ob im besonderen Falle diese Prüfung nöthig ist. In Beziehung hierauf weisen wir darauf hin, dass bei den für Tabelle III analysirten Weinen die Alkalinitätsfactoren normal sind, ein Verdacht auf zugesetzte fremde organische Säuren also ziemlich ungerechtfertigt erscheint.

Aber selbst wenn man unsere Analysen in dieser Beziehung als unvollständig und daher nicht voll beweisend ansehen will, so gilt das nicht mehr für diejenigen von Barth, die wir in Tabelle IV abdrucken. Sie beziehen sich auf Tresterweine, die er selbst bereitete und bei denen kein Säurezusatz erfolgte, ausser in einigen Fällen Weinsteinsäure, die natürlich den Säurerest nicht erhöht. Leider hat Barth die flüchtige Säure nicht mit bestimmt, doch soll sie nach ihm »mit höchstens 0,06 *g* in 100 *cc*, als Weinsteinsäure ausgedrückt, in Anrechnung zu bringen« sein. Unter dieser Voraussetzung haben wir den Säurerest in Tabelle IV berechnet, und es ergibt sich, dass auch unter diesen dünnen Tresterweinen noch solche vorkommen, die Möslinger's Grenze überschreiten oder dieselbe nur eben erreichen. Und dabei sind diese Tresterweine so extractarm, dass sie sich mit einer einzigen Ausnahme noch nicht einmal zur »Aufbesserung« übergallisirter Weine eignen würden.

---

[1]) Vergl. S. 498.

Möslinger's Kriterium findet in seiner Anwendung noch eine andere Grenze, welche der Verfasser selbst hervorgehoben hat. Es gilt nicht mehr für Weine, deren Extractgehalt 1,70 *g* in 100 *cc* überschreitet, weil bei extractreicheren Naturweinen — aber nur bei solchen — zuweilen niedrigere Säurereste als 0,28 *g* in 100 *cc* vorkommen. Durch diese nothwendige Einschränkung werden auch in Zukunft noch manche sehr verdächtige Producte der endgültigen Beanstandung entgehen. Uns selbst sind in den wenigen Monaten, während deren wir in unserer Praxis den Säurerest zur Beurtheilung heranziehen, wiederholt Weine vorgekommen, deren gesammtes Analysenergebniss uns das bestimmte Gefühl aufdrängte, dass sehr zweifelhafte Gemenge vorliegen, deren Säurerest auch unter der Grenze lag: aber das Extract betrug 1,71 *g* oder 1,72 *g* und endgültige Beanstandung konnte nicht erfolgen.

So wesentlich uns also auch Barth's und Möslinger's Arbeiten auf dem besprochenen Gebiete gefördert haben, so bleibt für neue Gesichtspunkte, für weitere Vervollständigungen noch Raum genug. Als ein bescheidener Beitrag hierzu wollen auch unsere Studien gelten. Zusammen mit Barth's und Möslinger's Veröffentlichungen zeigen sie vielleicht wenigstens das eine: die Chemie des Weines ist keine stagnirende Wissenschaft und ihr weiterer Ausbau lässt Ergebnisse hoffen. die auch für die Praxis nicht ohne Bedeutung sind.

Im Anschluss an unsere bisherigen Mittheilungen über Tresterweine veröffentlichen wir im Folgenden noch die Bestimmungen der einzelnen Mineralstoffe in dem von uns selbst dargestellten Producte (Tab. III, Nummer 1). Die Zahlen sollen als Material dienen zur Beantwortung der Frage, ob der relativ höhere Aschengehalt der Tresterweine auf einseitige Anreicherung an einem einzigen oder einigen wenigen Mineralstoffen zurückzuführen sei. Hierzu lagen bisher nach unserer Kenntniss der Litteratur nur einige vereinzelte Bestimmungen von R. Kayser[1]) vor. Auch unsere Zahlen genügen noch nicht zur endgültigen Aufklärung; wir begnügen uns daher sie im Folgenden zu registriren:

---

[1]) Repertorium der analytischen Chemie **2**, 52 (1882). — Auch die mehrfach angeführten Analysen von Weigert und Scholz berücksichtigen die Mineralstoffe.

	100 *cc* Wein enthalten.	In Procenten der Mineralstoffe (0,224 *g*).
SiO_2	0,0011 *g*	0,49 %
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,0009 »	0,40 »
CaO	0,0075 »	3,35 »
MgO	0,0087 »	3,88 »
K_2O	0,1123 »	50,14 »
Na_2O	0,0107 »	4,78 »
Cl	0,0092 »	4,11 »
SO_3	0,0067 »	2,99 »
P_2O_5	0,0177 »	7,90 »
CO_2 (entspr. der Alkalinität)	0,0572 »	25,54 »
		103,58 %
Sauerstoffäquivalent für Cl		0,93 »
		102,65 %[1])

Anhang: Analysen einiger Rosinenweine.

Analysen von Rosinenweinen sind bisher nur in geringer Zahl veröffentlicht worden[2]). Wir theilen zur Erweiterung der Kenntniss dieser wichtigen Producte in der folgenden Tabelle einige neuere, von uns ausgeführte Analysen mit.

Nummer 1 wurde uns von befreundeter Seite zur Verfügung gestellt, zugleich mit folgenden Angaben über die Herstellung:

»Zur Herstellung von 300 Liter wurden 75 *kg* gute Patras-Korinthen nebst dem nöthigen Wasserzusatz verwendet, sonst absolut keine weiteren Zuthaten, also weder Zucker noch Weinsteinsäure. Die Korinthen wurden zweimal gewaschen, und zwar sehr rasch — um Zuckerverluste möglichst zu vermeiden — und dann sofort mit gut warmem Wasser angebrüht. Es kommt hierbei viel auf die richtige Temperatur des Wassers an. Die angebrühten Korinthen liess man einige Tage stehen, hierauf wurde die Masse gemahlen, dann 2 bis 3 Tage in einem Bottich mit Senkboden der Gährung überlassen und dann gekeltert. Der vorliegende Wein ist bereits 1 Jahr alt; laut Erfahrung bessert sich die Qualität durch langes Lagern ganz überraschend. — Korinthen sind gegenwärtig (7. März 1899)

[1]) Selbstverständlich muss diese Summe 100 übersteigen, weil bei den Einzelbestimmungen die Verluste vermieden sind, welche bei der directen Veraschung, auch wenn man mit Wasser extrahirt, hinsichtlich einiger Bestandtheile bekanntlich gar nicht ausgeschlossen werden können.

[2]) R. Kayser, Repertorium der analytischen Chemie **2**, 53 (1882). — F. Schaffer, diese Zeitschrift **24**. 559 (1885). — W. Möslinger, Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 101 (1899).

schon bei kleineren Quantitäten von 1 Ctr. mit Mk. 30 — pr. 100 *kg* zu beschaffen.«

Nummer 2 und 3 stammen aus einem Keller. Sie gingen uns gelegentlich eines Weinfälschungsprocesses zu, bei welchem der Angeklagte überführt wurde, Rosinenweine im grössten Maassstabe hergestellt und in Verkehr gebracht zu haben. Nummer 2 versuchte er anfänglich als einen Frankenwein zu bezeichnen.

Alle 3 Proben sind weiss.

Rosinen-Weine.

	1.	2.	3.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9976	0,9966	0,9967
Polarisation (Grade Wild. 200 *mm*-Rohr)	— 0,08°	± 0°	± 0°
100 *cc* Wein enthalten Gramme:			
Alkohol	6,47	5,76	5,76
Gesammtextract	1,977	1,735	1,685
Mineralstoffe	0,250	0,247	0,235
Freie Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,512	0,525	0,471
Flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure	0,066	0,112	0,119
Nichtflücht. Säuren, berechnet als Weinsteinsäure	0,430	0,385	0,323
Gesammt-Weinsteinsäure	0,276	—	—
Weinstein	0,271	—	—
Weinsteinsäure, gebunden an alkalische Erden	0,060	—	—
Freie Weinsteinsäure	0	—	—
Glycerin	0,61	0,59	0,61
Zucker, berechnet als Invertzucker	0,239	0,063	0,042
Gerbstoff	0,041	—	0,023
Salicylsäure	0	0	0
Salpetersäure	0	0	0
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) insgesammt	2,35	—	—
Alkalinität der Asche (Cubikcentimeter Normal-Alkali) wasserlöslich	1,44	—	—
SiO_2	—	—	0,0026
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	—	—	0,0017
CaO	—	0,0164	0,0197
MgO	—	0,0164	0,0162
K_2O	—	0,1040	0,1064
Na_2O	—	0,0101	0,0116
Cl	—	—	0,0061
P_2O_5	—	0,0136	0,0130
SO_3	—	—	0,0413

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ein kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie hat F. P. Treadwell[1]) veröffentlicht. Der erste Band, welcher die qualitative Analyse umfasst, behandelt, unter Berücksichtigung der neueren physikalisch-chemischen Anschauungen und unter steter für die Einführung in die analytische Chemie sehr werthvoller Bezugnahme auf die allgemeine chemische Bedeutung, die analytisch wichtigen Reactionen der häufiger vorkommenden Metalle und Säuren ausführlich und gibt ebenso in einem Anhange die Reactionen einiger selteneren Metalle. In dem zweiten Theile des ersten Bandes ist der analytische Gang in Form einer Reihe von durch Erläuterungen ergänzten Tabellen zusammengestellt.

Etwa diesem zweiten Theil des Treadwell'schen Buches entspricht die soeben neu erschienene von G. Vortmann bearbeitete zwölfte Auflage der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von H. Hlasiwetz.[1])

Wie in der Vorrede zur dritten Auflage letzteren Werkchens mit Recht hervorgehoben, können »bei der Methode, die sich als qualitative Analyse einmal entwickelt und festgestellt hat, alle Schriften dieser Art kaum etwas Anderes sein als Reproductionen des Vorhandenen, mehr oder weniger praktisch zurecht gelegt, kürzer oder ausführlicher gehalten.«

Die beiden besprochenen »qualitativen Analysen« dürfen als durchaus sachgemässe Bearbeitungen des Gebietes bezeichnet werden.

Im Anschluss hieran sei noch eine Zusammenstellung von Uebungsbeispielen aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse einschliesslich der Elektrolyse von G. Vortmann[1]) erwähnt. Auch hier handelt es sich nicht um principiell Neues, sondern um die praktische Auswahl von zur Erlernung der Gewichtsanalyse besonders geeigneten Objecten.

---

[1]) Leipzig und Wien. Franz Deutike, 1899.

Die vorzunehmenden Bestimmungen sind in jedem einzelnen Fall in klarer knapper Form beschrieben, so dass das Werkchen sehr wohl geeignet erscheint, als Grundlage des praktischen Laboratoriumsunterrichts in der quantitativen Analyse zu dienen.

Ueber die Einführung einheitlicher analytischer Untersuchungsmethoden für Eisen und Stahl hat Jüptner von Jonstorff[1]) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Der Verfasser bespricht einleitend eine grosse Anzahl von Analysendifferenzen und gibt dann folgende hauptsächlichen Fehlerquellen an, durch welche Differenzen verursacht werden können.

1. Grobe Analysenfehler,
2. Unreine Reagentien,
3. Fehler, die von der Anwendung der Apparate stammen, etc.,
4. Operationsfehler,
5. Fehler, die auf der Anwendung unsicherer Methoden beruhen,
6. Persönliche Fehler,
7. Fehler, die durch Anwendung verschiedener Atomgewichte hervorgerufen werden, und
8. Fehler, die durch Ungleichmässigkeit der Muster bedingt sind.

Grobe Analysenfehler nennt der Verfasser das Verwechseln von Mustern, Rechenfehler etc. Diese Fehler sind dadurch zu vermeiden oder einzuschränken, dass man die betreffenden Analysen selbstständigen geübten und gewissenhaften Chemikern überträgt, denen gute Hülfsmittel zu Gebote stehen, und die nicht überlastet sind.

Fehler durch schlechte Reagentien werden stets durch sorgfältige Prüfung derselben vermieden, die Prüfung soll auch dann geschehen, wenn die Producte aus den renommirtesten Fabriken stammen. Die Apparate sollen auf ihre Richtigkeit geprüft werden, die Wage auch hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit. Die Gewichte dürfen nicht durch Oxydation gelitten haben und beim Abmessen von Flüssigkeiten hat man auf deren Viscosität zu achten. Gröbere Fehler werden auch bei der Anwendung der gasvolumetrischen Apparate gemacht durch Vernachlässigung der Reduction des Volumens auf Normaldruck und Normaltemperatur.

Operationsfehler liegen in der Anwendung ungeeigneter Gefässe, zum Beispiel Kochen alkalischer Flüssigkeiten in Glas; auch die Vernachlässigung des Aschengehaltes der Filter, sowie das nicht quantitative

[1]) Chem. News **74**. 81.

Entfernen der Niederschläge aus den Gefässen können zu den Operationsfehlern gerechnet werden.

Die unter 5 genannten Fehler, welche durch die Anwendung unsicherer und unbrauchbarer Methoden bedingt werden, sind von grösster Wichtigkeit. Diese Fehler werden eliminirt, wenn der Chemiker im Stande ist, seine Methode in geeigneter Weise zu prüfen.

Durch die verschiedenen in der Litteratur angegebenen Atomgewichte werden gleichfalls Analysendifferenzen hervorgerufen. Dieselben werden hauptsächlich auffallend, wenn der zu bestimmende Körper in grösserer Menge vorhanden ist.

Schliesslich kommt Jüptner von Jonstorff auch noch auf die Ungleichheit des Probematerials zu sprechen und zeigt an Beispielen, wie ungleichmässig zum Beispiel in Eisen- oder Stahlblöcken die verunreinigenden Körper vertheilt sind, und wie leicht es möglich ist, ein vollkommen unzutreffendes Bild von der Zusammensetzung des Untersuchungsgegenstandes unter Umständen zu erzielen. Jüptner von Jonstorff will diesem Uebelstande begegnen durch Untersuchung der Körper an verschiedenen Stellen, aus diesen Zahlen soll man dann das Mittel nehmen.

Ein ähnliches Thema wie Jüptner von Jonstorff hat Fr. P. Dewey[1]) als Gegenstand einer Besprechung gewählt. Der Verfasser behandelt die gegenwärtige Genauigkeit der chemischen Analyse und hat dafür eine Menge von Resultaten der verschiedensten Körper zusammengestellt, ich verweise bezüglich dieser Arbeit auf das Original.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes sehr kleiner Mengen von Gasen benutzt Th. Schlösing jun.[2]) das Princip der communicirenden Röhren.

Zwei sehr lange, sehr enge verticale Röhren sind an ihrem unteren Ende verbunden und gehen in einen gemeinsamen verticalen Ansatz über, dessen unteres Ende in einem Quecksilberreservoir steht. Ein Dreiweghahn gestattet, beide Röhren unten abzuschliessen, oder mit einander in Verbindung zu setzen, oder jede einzelne mit dem in das Quecksilber eintauchenden Ansatz zu verbinden. Füllt man eine der Capillaren mit Kohlensäure und die andere mit dem zu untersuchenden specifisch leichteren Gase und setzt beide Capillaren in Verbindung, während sie oben offen sind, so muss die specifisch schwerere Kohlen-

[1]) The Journal of the American chemical Society **18**, 808.

[2]) Comptes rendus **126**, 220.

säure in die andere Capillare eindringen. In das Kohlensäurerohr strömt dafür entsprechend Luft ein. Wenn die Kohlensäuresäule, welche über der Berührungsstelle von Kohlensäure und dem anderen Gase steht, einen eben solchen Druck ausübt, wie die über dieser Trennungsfläche stehende Gassäule, hört das Eindringen der Kohlensäure auf. Diese beiden Gassäulen müssen dann Höhen zeigen, die sich umgekehrt verhalten wie die specifischen Gewichte. Da man nun aber bei Gasen nicht wie bei Flüssigkeiten diese Höhen direct ablesen kann, so schliesst man, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, mit dem Dreiweghahn das Rohr, welches das zu untersuchende Gas enthält, ab, verbindet es am oberen Ende mit einem Kalilauge enthaltenden Absorptionsapparate, nimmt so die Kohlensäure weg und verbindet dann das Rohr mit dem Quecksilberreservoir. Aus der Menge des nun eintretenden Quecksilbers kann man die Menge der absorbirten Kohlensäure ermitteln und so die Höhe der beiden Gassäulen berechnen.

Mehrere Gasentwicklungsapparate beschreibt Th. H. Norton[1]). Für die Erzeugung grösserer Gasmengen benutzt der Verfasser ein grosses cylindrisches Gefäss aus glasirtem Thon, das oben offen und zum leichteren Transport an seiner Aussenseite mit zwei Handgriffen versehen ist. Die Innenseite ist an ihrem oberen Theile mit zwei, mehrere Centimeter langen und sich direct gegenüberstehenden Ansätzen ausgerüstet.

Auf dem Boden des äusseren Gefässes steht ein gleichfalls oben offener Cylinder, dessen unterer Theil eine Einschnürung besitzt, auf der eine durchlochte Platte liegt, welche ihrerseits als Träger für Zink, Marmor etc. dient. Ueber diesen Cylinder ist weiter eine oben tubulirte Glocke mit Gasentbindungsröhre gestülpt. Die Glocke und der innere Cylinder sind ganz unten mit einer Anzahl Oeffnungen versehen um der Säure, die in dem äusseren Cylinder Aufnahme findet, den Eintritt nach innen zu ermöglichen.

Um den Auftrieb der Glocke zu vermeiden, werden die inneren Theile (Cylinder und Glocke) durch einen starken Kupferdraht verbunden, den man einfach durch 4 in einer Richtung liegende Oeffnungen steckt. Ferner ist die Glocke auch an ihrem oberen Theile mit zwei Ansätzen versehen, die bei richtiger Einsetzung der Apparatentheile, bei einer etwaigen Hebung der Glocke gegen die inneren Ansätze des äusseren Cylinders anstossen und einem weiteren Auftrieb entgegen wirken.

[1]) The Journal of the American chemical Society **18**, 1057.

Ein kleinerer Apparat von Norton, der dem gleichen Zweck wie der vorhergehende dient, soll sich für constante Ströme in erster Linie eignen und ermöglicht eine gute Ausnutzung der angewandten Säure. Die feste Substanz befindet sich in einem sogenannten Chlorcalciumthurm, dessen unterer Tubulus ein horizontales, dann aufwärts gebogenes in ┬┘ Form endendes Rohr trägt. Das ┬┘ förmige Ende dieses Rohres befindet sich im Inneren einer unten tubulirten, oben offenen Glocke, die auf dem Ring eines geeigneten Stativs ruht und zur Aufnahme der Säure dient. Der verticale Theil des ┬┘ Rohres ist so lang, dass das Ende bis kurz unter die Oberfläche der Säure reicht. Beide in der Glocke befindlichen Enden dieses Rohres sind mit Bunsenventilen versehen. Jedoch ist die Einrichtung so getroffen, dass das untere Ende ein Ausströmen der Säure nach aussen von dem Chlorcalciumthurm aus, das obere Ventil aber nur ein Einströmen der Säure nach dem Cylinder zulässt, wodurch die mit Salzen gesättigte Säure, als specifisch schwerer, im unteren Theile der Glocke bleibt, neue unverbrauchte Säure aber zu dem zu zersetzenden Salz etc. gelangen kann.

Auch zur Darstellung von Chlor hat Norton einen constanten Apparat construirt. Der Apparat besteht aus einem weiten Kugelrohr mit Einfüllöffnung für Braunstein und einem Tubulus für das Gasentbindungsrohr. Das untere Ende des Kugelrohres ist durch einen Gummischlauch mit einer hoch gestellten Salzsäureflasche verbunden. Da die Entwickelung in der Wärme erfolgen muss, ist das ganze Kugelrohr in einen Heisswassertrichter eingesetzt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis der Aldehyde in Alkoholen hat C. Istrati[1]) nach der von Barbet und Jandrier[2]) angewandten Methode — Condensation der Aldehyde mit Phenolen — weitere Beiträge geliefert.

Der Verfasser verfährt so, dass er genau 2 *cc* des unreinen Alkohols mit genau 0,2 *cc* einer gesättigten alkoholischen Lösung des Reagens mischt und genau 1 *cc* concentrirte Schwefelsäure einfliessen lässt.

Die Resultate seiner Untersuchungen hat der Verfasser in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

1) Bull. Soc. de Sciinte Bucuresci **7** [2] 163; durch The Analyst **23**, 230.
2) Diese Zeitschrift **37**, 47.

	Methanal	Aethanal	Valeral	Acroleïn
Pyrogallol . .	—	röthlich gelb	*orangeroth*	braunroth
β-Naphtol . .	orangegelb mit grüner Fluorescenz, rother Niederschlag mit Wasser	gelb	*gelb*	goldgelb
α-Naphthol . .	—	*röthlich gelb*	orangeroth	—
Phenylhydrazin	hell bräunlich-grün	—	—	—
Hydrochinon .	röthlich gelb	gelb	goldgelb	—
Guajacol . . .	—	gelbrosa	—	röthlich
Orcin	—	braungelb	—	—
Vanillin . . .	—	schwärzlich-grün, mit Wasser graugrüner Niederschlag	—	—
Morphin . . .	violett	—	—	—
Codeïn . . .	violett-gelb	—	—	*grün* (1 Tropfen des Reagens)
Thymol . . .	—	—	—	—
β-Orthonaphtolsäure . . .	braungelb?	—	*gelb*	goldgelb, grün fluorescirend
Resorcin . . .	—	—	—	—
Protogallussäure	grünlich gelb, bei Wasserzusatz verschwindend	—	—	—
Phenol . . .	—	—	—	—
Phloroglucin .	—	—	—	—
Gallussäure . .	grünlich gelb	—	—	—
Kampher . . .	goldgelb	—	—	—
Brucin . . .	—	—	—	—

Furfurol	Benzaldehyd	Methylal	Acetal
braungelb, in schwarz übergehend	*braunroth*	carminroth	orangegelb
carminroth	*carmoisinroth*	orangeroth, mit Wasser erdbeerfarbener Niederschlag	—
roth, fast schwarz	*ebenso*	gelb, nach Wasserzusatz oben grün, unten roth	orangegelb
grün, sehr charakteristisch	bräunlich roth	—	—
—	—	—	—
—	—	violett-roth	—
braungelb	—	—	—
—	braunroth, in grün übergehend	—	schwärzlich grün, mit Wasser blauer Niederschlag
—	—	heliotrop-violett	—
bräunlich-gelb	—	—	—
—	orangegelb	—	—
braungelb, in schwarz übergehend	—	—	—
—	*gelb*	—	—
—	—	grünlich-gelb, mit Wasser verschwindend	—
gelb	—	—	—
braunroth, in schwarz übergehend	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	roth, *braun*, violett	—	—

Die *cursiv* gedruckten Angaben beziehen sich auf die Verdünnungen $^1/_{10000}$, die gesperrt gedruckten auf die Verdünnungen $^1/_{100000}$, die übrigen auf die Verdünnung $^1/_{1000}$.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs hat A. Goldberg[1]) Studien angestellt.

Behandelt man Schwefelkohlenstoff unter Druck mit alkoholischer Ammoniaklösung, so treten folgende Umsetzungen ein.

$$1.\ CS_2 + 2NH_3 = CS{<}^{SNH_4}_{NH_2}$$

$$2.\ CS{<}^{SNH_4}_{NH_2} = H_2S + CNSNH_4$$

Es tritt jedoch keine vollständige Umwandlung des nach 1. gebildeten dithiocarbaminsauren Ammons in Rhodanammonium und Schwefelwasserstoff ein, sondern es bleibt eine mehr oder minder grosse Menge des dithiocarbaminsauren Ammons unzersetzt.

Lässt man nach erfolgter Umsetzung ammoniakalische Zinklösung einwirken, so liefert sowohl das dithiocarbaminsaure Ammon als auch der Schwefelwasserstoff Schwefelzink, so dass ein Molecül Schwefelkohlenstoff CS_2 einem Molecül Schwefelzink ZnS entspricht.

Die Bildung des Schwefelzinks erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$3.\ CS{<}^{SNH_4}_{NH_2} + ZnO = ZnS + H_2O + CNSNH_4$$

$$4.\ H_2S + ZnO = ZnS + H_2O.$$

Die Endproducte der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und ammoniakalischer Zinklösung sind demnach Schwefelzink und Rhodanammonium.

Die Umsetzung mit dem alkoholischen Ammoniak erfolgt im Einschmelzrohr oder im Druckfläschchen. Ein zweistündiges Erhitzen auf 60° genügt vollkommen, ebenso schadet ein Erwärmen bis auf 100° nicht.

Man wendet 1 *g* Schwefelkohlenstoff, circa 5—6 *cc* wässeriges Ammoniak von 0,910 specifischem Gewichte und etwa 25 *cc* absoluten Alkohol

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 75.

an. Die Druckfläschchen umgibt man zum Schutze gegen etwaiges Zerspringen mit einer Blechhülse.

Nach erfolgter Umsetzung und vollständigem Erkalten — die Lösung muss gelb gefärbt sein — spült man den Inhalt des Fläschchens in ein Becherglas, verdünnt auf das mehrfache Volumen, fügt einen Ueberschuss einer titrirten ammoniakalischen Zinklösung hinzu, erwärmt unter Umrühren bis zum Kochen und bestimmt den Ueberschuss an Zink mittelst auf die Zinklösung eingestellter Schwefelnatriumlösung unter Benutzung von Nitroprussidnatrium als Indicator.

Zweckmässig bringt man den Inhalt der Druckfläschchen auf ein bestimmtes Volumen und verwendet einen etwa 0,2 *g* Schwefelkohlenstoff entsprechenden Antheil zur Bestimmung.

Die ammoniakalische Zinklösung stellt man zweckmässig aus Zinksulfat dar, in den Filtraten vom abfiltrirten Schwefelzink kann man dann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard[1]) das Rhodanammonium bestimmen. Die Zinklösung enthalte 10—15 *g* Zink im Liter.

Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigend.

Fünf Versuche unter Anwendung von 5 *cc* Schwefelkohlenstoff, 20 *cc* wässrigem Ammoniak und 100 *cc* absolutem Alkohol — bei zwei Versuchen waren ausserdem je 5 *cc* reines Benzol zugegeben — führten auch zu richtigen Resultaten.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur liefert rothgelbe Lösungen. Diese Lösungen verbrauchen aber geringere Zinkmengen, so dass die Resultate zu niedrig ausfallen. Es ist dies wohl auf die Bildung trithiokohlensauren Ammons zurückzuführen.

Behandelt man den Schwefelkohlenstoff, wie angegeben, bei etwa 60° mit alkoholischem Ammoniak und dampft die Lösungen zur Trockene, so erhält man weniger Rhodanammonium als der Theorie entspricht. Es muss demnach das dithiocarbaminsaure Ammon eine weitergehende Dissociation erleiden.

Nur wenn man dem Inhalt des Druckfläschchens von vornherein eine zur Bindung des entstehenden Schwefelwasserstoffs ausreichende Menge ammoniakalischer Zinkoxydlösung zusetzt und dann das Erhitzen bei 60—100° vornimmt, findet man in den Filtraten vom

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 242.

Schwefelzink nach gutem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser den richtigen Gehalt an Rhodanammonium [1]).

Anstatt mit alkoholischer Ammoniaklösung kann man auch mit wässeriger Lösung operiren. Die Umsetzungen erfolgen nur langsamer. Auch hier wurden in Betreff des gebildeten Rhodanammoniums dieselben Beobachtungen gemacht wie bei Anwendung von alkoholischer Ammonlösung.

Die erwähnten Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff dürfen nicht bei 100 ° C. übersteigenden Temperaturen vollzogen werden. Bei 150—180 ° findet eine vermehrte Schwefelwasserstoffabspaltung statt, so dass viel zu hohe Resultate erhalten werden.

Leitet man Schwefelkohlenstoffdämpfe in 3 Péligot'sche Röhren, von denen die erste mit alkoholischer Ammonlösung, die zweite mit wässeriger Ammonlösung und die dritte mit Wasser beschickt ist, so findet eine vollständige Absorption der Gase statt. Zum Zwecke der Bestimmung behandelt man den Inhalt der Péligot'schen Röhren im Druckfläschchen. Es lässt sich demnach auch Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nach dieser Methode bestimmen. Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff neben Schwefelkohlenstoff liesse sich in der Weise nachweisen, dass man einerseits mit titrirter Zinklösung die Gesammtmenge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs und des aus dem Schwefelkohlenstoff gebildeten bestimmte, und dann andererseits im Filtrate vom Schwefelzink durch Titration des Rhodanammoniums die Menge des Schwefelkohlenstoffs allein constatirte [2]).

Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzolvorlauf empfiehlt der Verfasser folgende einfache technische Methode.

In einen Erlenmeyer-Kolben von 250 *cc* Inhalt, dessen 25—35 *cm* langer Hals eine lichte Weite von 12—15 *mm* besitzt und auf eine

---

1) Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs würde sich hiernach in der angegebenen Weise einfacher gestalten, da die Titration nach Volhard entschieden der einer Zinklösung mit Schwefelnatrium vorzuziehen ist. Man könnte dann wohl auch die Bestimmung nach den am Anfange des Referats gegebenen Bedingungen ausführen und hätte, anstatt den Ueberschuss an zugesetzter Zinklösung zu bestimmen, in dem Filtrat vom Schwefelzink nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Titration nach Volhard vorzunehmen. Der Verfasser wendet merkwürdiger Weise diese Methode nur bei der gleichzeitigen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff an, s. u. P. D.

2) Vergl. Anmerkung 1.

Strecke von 12—15 *cm* in $^{1}/_{10}$ respective $^{1}/_{20}$ *cc* eingetheilt ist, bringt man 10 *cc* des Benzolvorlaufs, 25 *cc* wässeriges Ammoniak von 0,91 specifischem Gewicht und 50 *cc* absoluten Alkohol. Den Kolben lässt man mit aufgesetztem, eingeschliffenem Glasstopfen, der noch mit einem Gummibändchen festgehalten wird, 3 Stunden lang stehen. Hierauf hebt man die restirenden Kohlenwasserstoffe mittelst einer Kochsalzlösung von 1,1 bis 1,2 specifischem Gewicht in den calibrirten Hals des Kolbens und liest das Volum der Kohlenwasserstoffe ab = a cc.

In einem gleichen Kolben wiederholt man dieselbe Operation, nur ohne Zusatz von Ammoniak. Das abgelesene Volumen sei b *cc*, dann sind b—a die Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff in 10 *cc* Benzolvorlauf. Ist d das specifische Gewicht des letzteren, so ist der Gehalt an Schwefelkohlenstoff in Gewichtsprocenten

$$= \frac{(b-a)\ 1{,}271 \cdot 100}{10 \cdot d}$$

$$= (b \cdot a)\ \frac{12{,}71}{d.}$$

Die Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs als Xanthogenat (10 *cc* Vorlauf + 10 *cc* absoluten Alkohols + 10 *cc* Natronlauge von 1,4 specifischem Gewicht) führte nicht zu richtigen Resultaten, da die Ablesung in Folge starker Gerinnselbildung erschwert war, und ausserdem das Xanthogenat beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen in Lösung zu halten scheint.

Nach Lobry de Bruyn soll eine Lösung von Hydroxylamin in Schwefelkohlenstoff sich erst gelb färben und im Verlauf von 10 Tagen krystallisirten Schwefel abscheiden. Die Versuche des Verfassers, auf Grundlage dieser Reaction eine Methode zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs zu gründen, führten nicht zu genügend sicheren und einwandfreien Resultaten; ich begnüge mich deshalb mit dem Hinweis auf diesen Theil seiner Arbeit.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Zur Charakterisirung ätherischer Oele. Ueber die Temperaturerhöhung der ätherischen Oele mit concentrirter Schwefelsäure hat Duyk[1]) Versuche angestellt.

Der Verfasser hat die bekannte Maumené'sche Reaction, welche darauf beruht, dass die fetten Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure verschiedene Temperaturerhöhungen zeigen, zur Werthbestimmung der ätherischen Oele angewandt. Die Versuche des Verfassers haben ergeben, dass bei den einzelnen ätherischen Oelen mit concentrirter Schwefelsäure ganz charakteristische Temperaturerhöhungen auftreten, welche wohl zur Identificirung der Oele benutzt werden können. Für diesen Fall muss jedoch die Maumené'sche Probe etwas modificirt werden, da bei directer Berührung der ätherischen Oele mit concentrirter Schwefelsäure leicht Zersetzungen eintreten. Der Verfasser verdünnt deshalb die Oele vorher mit Paraffinum liquidum, welches für sich allein mit Schwefelsäure nur eine Temperaturerhöhung von 1° C. gibt.

Die Ausführung der Versuche geschieht in folgender Weise: In ein 15 *cc* fassendes Reagensglas von 30 *g* Gewicht bringt man 4 *cc* Paraffinum liquidum und 1 *cc* des zu untersuchenden ätherischen Oeles und schüttelt bis zur gleichmässigen Mischung. Dann lässt man aus einer Pipette vorsichtig 2 *cc* concentrirte Schwefelsäure an dem Rande des Glases herunterfliessen, setzt nun vermittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer ein und liest die Temperatur ab. Dann wird umgeschüttelt und die Temperaturerhöhung notirt.

Unter diesen Versuchsbedingungen, die genau einzuhalten sind, erhielt der Verfasser für eine Reihe ätherischer Oele von unzweifelhafter Reinheit folgende Temperaturerhöhungen:

Ostindisches Sandelholzöl (verschiedene Proben) .	22,5 bis 31° C.
Westindisches Sandelholzöl (verschiedene Proben)	12,0 bis 18« «
Cedernöl (verschiedene Proben)	16,0 bis 18« «
Copaiva-Oel	24« «

[1]) Pharm. Centralhalle 39, 59.

Gurjun-Oel	21^0 C.
Mitcham-Pfefferminzöl	16« «
Sächsisches Pfefferminzöl	13« «
Krauseminzöl	26« «
Japanisches Pfefferminzöl	20« «
Französisches Lavendelöl	34 bis 37« «
Englisches Lavendelöl	33« «
Spik-Oel	29,5 bis 30« «
Rosenöl	34,5« «
Türkisches Geraniumöl	24« «
Geraniumöl (frei von Kohlenwasserstoffen)	25« «
Citronenöl (mehrere Proben)	25 bis 26,5« «
Citronenöl (frei von Kohlenwasserstoffen)	29« «
Orangenöl (Portugal)	37« «
Neroliöl	36,5« «
Petitgrains-Oel	33,5« «
Thymian-Oel (roth)	23,5« «
Thymian-Oel (rectificirt)	22,5« «
Eucalyptus-Oel	24« «
Nelken-Oel	28« «
Bittermandelöl	9,5« «
Ceylon-Zimmtöl	20« «
Chinesisches Zimmtöl	14« «
Französisches Kümmelöl	28« «
Deutsches Kümmelöl	30« «
Römisches Kümmelöl	17« «
Grünes Anisöl	17« «
Sternanisöl	21« «
Fenchelöl	19,5« «

In Verbindung mit dem specifischen Gewicht und der Löslichkeit soll diese Probe ein recht gutes Urtheil in Bezug auf die Reinheit der ätherischen Oele gestatten.

Zur Prüfung des Eucalyptols auf Terpentinöl und Eucalyptusöl benutzt A. Schamelhout[1]) eine Lösung von 10 Tropfen Brom in 10 *cc* reinem Chloroform. Zu 5 Tropfen des auf seine Reinheit zu prüfenden Eucalyptols lässt man die Bromlösung langsam zutropfen und

[1]) Pharm. Centralhalle 38, 775.

zählt die Tropfen, bis die Flüssigkeit, die anfangs blass gelbgrün wird, eine gelbe Färbung mit einem Stich in's Rothe angenommen hat. Zur Herbeiführung dieser Färbung sind bei reinem Eucalyptol und bei Mischungen desselben mit Terpentin- oder Eucalyptusöl verschiedene Mengen Bromlösung erforderlich, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt.

	Gelbgrün Tropfen	Gelbroth Tropfen
Reines Eucalyptol	4	8
Rectificirtes Terpentinöl, noch keine Färbung mit . .	—	250
Eucalyptusöl	25	95
Eucalyptol mit 5 Volumprocent Eucalyptusöl . . .	11	18
Eucalyptol mit 2,5 Volumprocent Eucalyptusöl . . .	7	12
Eucalyptol mit 2,5 Volumprocent Terpentinöl . . .	16	23
Eucalyptusöl mit 2,5 Volumprocent Terpentinöl . .	—	135

Bei der Destillation von Nelken und von Nelkenstielen machten Schimmel & Co.[1]) die interessante Beobachtung, dass bei der Cohobation des Destillationswassers als Vorlauf grosse Mengen einer äusserst leichten Flüssigkeit übergingen, die einen geistigen und zugleich an Furfurol erinnernden Geruch besass. Die nähere Untersuchung ergab, dass Methylalkohol vorlag, der sowohl mittelst des Siedepunktes (65,5 bis 66° C.) als auch durch den neutralen Oxalsäureester vom Schmelzpunkt 54° C. identificirt werden konnte; ausserdem wurde Furfurol sowohl durch den Siedepunkt (162° C.) als auch durch das Phenylhydrazon desselben vom Schmelzpunkt 96° C. nachgewiesen. Schliesslich fanden die Verfasser Spuren eines Aldehydes, der aber wahrscheinlich nicht Acetaldehyd ist; von homologen Alkoholen konnte keiner weiter nachgewiesen werden. Schimmel & Co. haben zum ersten Mal das Auftreten von grossen Mengen Methylalkohol bei der Destillation von Nelken beobachtet. Das Vorkommen von Furfurol kann nach Ansicht der Verfasser vielleicht das Nachdunkeln einiger ätherischer Oele erklären.

E. Erdmann[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass das bei der Gewinnung des Eugenols aus Nelkenöl durch Behandlung mit kalter und

[1]) Bericht von Schimmel & Co., October 1896, S. 57.
[2]) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **56**, 143.

lauwarmer Kalilauge zurückbleibende Oel nicht nur aus Caryophyllen besteht, sondern noch einen sauerstoffhaltigen Körper enthält, während aus Nelkenstielöl nur Sesquiterpen hinterbleibt. Als der zum Ausziehen des Nelkenöls verwendeten Lauge Alkohol zugesetzt und die Mischung am Rückflusskühler erwärmt wurde, konnte in der Lauge ausser Eugenol auch Essigsäure nachgewiesen werden, und zwar findet sich die die Essigsäure liefernde Verbindung hauptsächlich in den höher siedenden Antheilen des Nelkenöles; zur Darstellung von reinem Caryophyllen aus Nelkenöl ist also vorherige Verseifung nothwendig. Die Vermuthung, dass Aceteugenol im Nelkenöle vorhanden sei, bestätigte sich, als das vom Eugenol befreite Nelkenöl im Vacuum bei 12 *mm* Druck bis auf 140° C erhitzt wurde. Der im Kölbchen verbleibende abgekühlte Rückstand erstarrte beim Berühren mit einem Kryställchen reinen Aceteugenols; die gereinigte Krystallmasse schmolz bei 29 bis 30° C. und erwies sich nach Analyse und Eigenschaften als Aceteugenol. Da dieses in der Kälte nur langsam und unvollständig verseift wird, so entgeht der an Essigsäure gebundene Antheil des Eugenols der quantitativen Bestimmung fast ganz, wenn man diese nach der Methode von Thoms[1]) vornimmt; der dadurch begangene Fehler kann sich auf 1,7 bis 2% belaufen. Behufs quantitativer Bestimmung der Gesammtmenge des Eugenols ist es also nothwendig, vorher das Aceteugenol zu verseifen, was man durch kurzes Erwärmen mit Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,180 auf 100° C. erreichen kann. Ausser Essigsäure hat der Verfasser in der Verseifungslauge auch Salicylsäure nachweisen können; da diese als solche im Nelkenöle nicht vorhanden ist, so vermuthet er, dass sie als Acetsalicylsäure, und zwar verestert mit Eugenol sich findet. Erdmann bestätigt ferner das von Schimmel & Co. schon früher nachgewiesene Vorkommen des Furfurols im Nelkenöl[2]).

Bei der Rectification von amerikanischem Pfefferminzöl haben Schimmel & Co.[3]) das Auftreten von Amylalkohol festgestellt.

Die Verfasser beobachteten ferner, dass das amerikanische Pfefferminzöl regelmässig kleine Mengen von Schwefelverbindungen enthält, die den Geruch ganz wesentlich beeinflussen. Durch fractionirte Destillation wurde eine sehr leicht flüchtige, um 40° siedende Fraction

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 738.
[2]) Siehe oben.
[3]) Bericht von Schimmel & Co., October 1896, S. 61.

von sehr widerwärtigem Geruch erhalten. Wurden einige Tropfen derselben in einem bedeckten geräumigen Becherglase verbrannt, der an den Glaswänden condensirte Wasserbeschlag zusammengespült, mit etwas reiner Permanganatlösung oxydirt und, nach dem bis zur Entfärbung fortgesetzten Kochen mit etwas Salzsäure, Chlorbaryum zugegeben, so entstand ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat. Die Verfasser vermutheten anfangs die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff, der sich indess durch keine der bekannten charakteristischen Reactionen nachweisen liess. Eine Prüfung auf Mercaptan wurde mit dem gleichen negativen Resultate ausgeführt. Eine wässerige Quecksilberchloridlösung erzeugte indess sofort einen voluminösen weissen Niederschlag und Platinchlorid lieferte eine gelbe pulverige Fällung. Concentrirte Salpetersäure wirkte heftig darauf ein, doch enthielt die Lösung selbst nach längerem Kochen keine Schwefelsäure. Schimmel & Co. halten deshalb den Körper für einen Schwefeläther, den sie in Anbetracht des Siedepunktes als Dimethylsulfid $S(CH_3)_2$ ansprechen. Analysen der Platinchloridniederschläge ergaben allerdings regelmässig einen etwas zu hohen Platingehalt, was jedoch sehr wahrscheinlich von einer partiellen Zersetzung beim Trocknen herrührte, da die Platinverbindung stets etwas nach dem Sulfid roch.

Mittelst der oben erwähnten Quecksilberverbindung, die sich ungemein leicht bildet, konnten die Verfasser das Dimethylsulfid als regelmässigen Bestandtheil des amerikanischen Pfefferminzöles nachweisen. Zur Ausführung des Versuches destillirt man von etwa 50 *cc* des rohen Oeles ungefähr 1 *cc* ab und schichtet das Destillat auf wässerige Quecksilberchloridlösung, nach kurzer Zeit bildet sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine weisse Haut. Bei seiner grossen Flüchtigkeit sammelt sich das Dimethylsulfid beim Rectificiren in den ersten Antheilen an und es zeigen deshalb Oele, bei denen etwa ein Rectificationsvorlauf beseitigt worden ist, die Reaction nicht mehr. Schimmel & Co. vermuthen, dass im amerikanischen Pfefferminzöl auch noch höher siedende Schwefelverbindungen vorhanden sind, da die Verfasser bei der Rectification des Oeles nicht selten gegen die Mitte der Destillation einen penetranten, an faulende Kohlrüben erinnernden Geruch wahrgenommen haben, wie er in Zersetzung begriffenen Schwefelverbindungen eigen ist.

Zur schnell ausführbaren. annähernden Mentholbestimmung im Pfefferminzöl schlagen Schimmel & Co.[1]) folgendes Verfahren vor: Ein gewogenes Quantum Pfefferminzöl (etwa 5 *g*) wird in einem mit angeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen mit 5 *cc* Essigsäureanhydrid (genau gemessen) gemischt und eine halbe Stunde gekocht. In derselben Zeit wird ein gleiches Volumen Essigsäureanhydrid mit Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn titrirt. Nachdem sich die acetylirte Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, entfernt man das Kühlrohr, wäscht es mit wenig Wasser aus, das man dem acetylirten Gemisch zufügt, und titrirt mit Normal-Natronlauge, als Indicator dient gleichfalls Phenolphtaleïn. Die Differenz in der Anzahl der bei beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimeter. multiplicirt mit 0,156, gibt die Menge des Menthols im angewandten Oele an.

Die Methode hat den Vorzug, dass sie in 50 Minuten leicht ausführbar ist. Als Nachtheile muss man den verhältnissmässig grossen Verbrauch von Normallösung ansehen und die Nothwendigkeit, den Gehalt aus der Differenz zwischen zwei Titrationen zu bestimmen, worunter natürlich die Genauigkeit der Methode leidet.

Rauten-Oel wird nach den Beobachtungen von Schimmel & Co.[2]) häufig mit billigeren ätherischen Oelen, wie Terpentinöl und selbst mit Petroleum verfälscht. Die Verfasser theilen deshalb ihre Erfahrungen über das Rauten-Oel mit. Den wichtigsten Bestandtheil bildet das Methylnonylketon. Dieser Körper bedingt den eigenthümlichen Rautengeruch. Andere Verbindungen sind nicht oder nur in geringem Grade vorhanden. Das specifische Gewicht liegt zwischen 0,833 und 0,840. Den polarisirten Lichtstrahl dreht es schwach nach rechts. Am auffallensten ist die Eigenschaft des Rauten-Oeles, bei niedriger Temperatur zu einer festen Masse zu erstarren, so dass man den Erstarrungspunkt als Kriterium der Reinheit benutzen kann; er liegt bei reinem Rauten-Oel zwischen $+8$ und $+10^{0}$ C. und wird durch Beimischung fremder Oele erniedrigt. Verfälschungen werden ausserdem durch eine Löslichkeitsbestimmung in 70 procentigem Alkohol nachgewiesen. Reines Oel erfordert zur klaren Lösung 2 bis 3 Theile, während mit Terpentinöl oder Petroleum versetzte Oele trübe Mischungen geben.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., October 1897, S. 49.

[2]) Bericht von Schimmel & Co., October 1896, S. 65.

Zur Prüfung des Sandelholzöles liefert A. Conrady[1]) einen Beitrag. Das Sandelholzöl ist das Destillat von Santalum album L. Das zur Destillation kommende Holz ist unter dem Namen ostindisches und Macassar-Sandelholz im Handel. Das Oel beider gilt als gleichwerthig und stimmt sowohl im specifischen Gewicht 0,975—0,980, als in der optischen Drehung — 17° bis 20° überein. Als Verfälschungsmittel des Sandelholzöles dienen hauptsächlich westindisches Sandelholzöl und Cedernholzöl, während Gurjunbalsamöl, seiner leichten Erkennbarkeit wegen, wohl seltner als Zusatz dient. Zum qualitativen Nachweis der genannten drei Oele benutzt der Verfasser ein Gemisch von 20 *cc* Salzsäure[2]) und 180 *cc* Eisessig. Der Verfasser hat reines Sandelholzöl, ferner westindisches Sandelholzöl, Cedernholzöl, Gurjunbalsamöl, sowie Gemische von reinem Sandelholzöl und den genannten Oelen der Prüfung mit dem oben genannten Reagens unterworfen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Ausführung des Versuches bringt man 7,5 *cc* der Eisessigsalzsäure in einen Reagircylinder, fügt 2 Tropfen des zu untersuchenden Oeles hinzu und beobachtet die auftretenden Farbenreactionen. Grossen Werth legt Conrady darauf, dass beim Ausführen der Versuche das Erwärmen vermieden wird.

Tabelle 1.

	Sofort	Nach 10 Minuten	Nach 2 Stunden
Sandelholzöl, rein, M u. O .	keine Reaction, bei auffallendem Lichte gelblich	gelblich	schwach rosa
Cedernholzöl	rosa	rosa	rosa
Westindisches Sandelholzöl .	violettroth	violett	violett
Gurjunbalsamöl	violettblau	violett	violett
Sandelholzöl mit 10 % Cedern-Oel	schwach rosa	rosa	roth
Sandelholzöl mit 10 % westindischem Oel	violettröthlich	violettröthlich	violettröthlich
Sandelholzöl mit 5 % Gurjunbalsam-Oel	violett	violett	violett
Sandelholzöl, verdächtige Probe	rosa	rosa	roth

[1]) Pharm. Centralhalle 38, 297.

[2]) Ueber die Concentration der Salzsäure findet sich keine Angabe vor.

In einer anderen Versuchsreihe, bei welcher im übrigen die oben genannten Bedingungen eingehalten wurden, fügte der Verfasser ausserdem noch 30 Tropfen Benzaldehyd hinzu, wodurch der Nachweis von Cedernholzöl sehr erleichtert werden soll. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 2 aufgeführt. Das Cedernholzöl zeichnet sich bei diesen Versuchen durch seine intensiv grüne Färbung aus, die eine Erkennung von 1 % im Sandelholzöl ermöglichen soll. Die grüne Färbung des Cedernholzöles wird nach Ansicht des Verfassers durch Cadinen bedingt; reines Cadinen geht bei dieser Reaction von intensiv Grün in Indigoblau und dann in Roth über.

Tabelle 2.

	Sofort	Nach 30 Minuten	Nach 3 bis 6 Stunden
Sandelholzöl, rein	rothgelblich	roth	intensiv bordeauxroth
Cedernholzöl	bläulichgrau	indigoblau	lebhaft grün
Westindisches Sandelholzöl .	weinroth	roth	roth
Gurjunbalsamöl	violettroth	rothviolett	schmutzig violett
Sandelholzöl mit 10 % Cedern-Oel	gelblich	gelbgrün	grün mit Stich in braun
Sandelholzöl mit 5 % Cedern-Oel	gelblich	gelbgrün	grün; braun etwas deutlicher
Sandelholzöl mit 1 % Cedern-Oel	gelblich	gelbgrün	grünbraun
Sandelholzöl mit 10 % westindischem Sandelholzöl. .	roth	roth	tief dunkelroth
Sandelholzöl mit 5 % Gurjunbalsamöl	rothviolett	rothviolett	schmutzig violett
Sandelholzöl, verdächtige Probe	gelblich	gelbgrün	lebhaft grün

Als Anforderungen für ein reines Sandelholzöl schlägt Conrady folgende vor:

Das officinelle Sandelholzöl sei in dünner Schicht fast farblos bis farblos, habe (entsprechend den Angaben von Schimmel & Co. in Leipzig) ein specifisches Gewicht von 0,975 bis 0,980, besitze eine optische Drehung — 17° bis — 20°, sei löslich in 5 Volumen 70 procentigen Alkohols und gebe innerhalb 15 Minuten mit Eisessig-

Salzsäure (90 + 10) bei durchfallendem Lichte keine, bei auffallendem eine nur gelbliche Färbung. Mit Eisessig-Salzsäure und Benzaldehyd trete sofort eine tokayerähnliche Färbung in der Kälte ein, die im Laufe von mehreren Stunden intensiver wird, aber keinesfalls grün oder braungrün werden darf.

Schimmel & Co.[1]) messen den Farbenreactionen Conrady's einen grossen Werth nicht bei, weil nach den Erfahrungen der Verfasser die Resultate dieser Reactionen unsicher sind, und über die Farbennuancen leicht Meinungsverschiedenheiten entstehen. An ein reines Sandelholzöl stellen Schimmel & Co.[2]) folgende Anforderungen:

1. Das specifische Gewicht liege nicht unter 0,975 bei 15° C.
2. Das Drehungsvermögen betrage — 17° bis — 19° (100 *mm*).
3. Das Oel muss in 5 Theilen 70 volumprocentigen Alkohols bei 20° C. klar löslich sein.
4. Der Gehalt an Santalol muss mindestens 90% betragen.

Die Bestimmung des Santalols wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 20 *g* Sandelholz-Oel werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat etwa $1^1/_2$ Stunden im gelinden Sieden erhalten. Von dem mit Wasser und Sodalösung gewaschenen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Oele werden etwa 2 bis 5 *g* mit einer überschüssigen Menge Normal-Kalilauge gekocht und dann wird durch Titration mit Normal-Schwefelsäure der Verbrauch an Kali bestimmt.

Der Gehalt an Santalol wird durch nachstehende Formel ermittelt:

$$P = \frac{a \times 22,2}{s - (a \, . \, 0,042)}.$$

Hierbei ist P = dem Santalolgehalt im ursprünglichen Oele,
a = der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge,
s = der Menge des zur Verseifung verwendeten acetylirten Oeles, in Grammen ausgedrückt.

M. W. Dulière[3]) theilt in einer ausführlichen, interessanten Abhandlung seine Erfahrungen über das Sandelholz-Oel und seine Verfälschungen mit.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., October 1897, S. 57.

[2]) Desgleichen, April 1897, S. 40.

[3]) Ann. de Pharmacie (Louvain) **3**, S. 553; **4**, S. 4, 8, 52 u. 98; durch Bericht von Schimmel & Co., April 1898, S. 47.

Zur Untersuchung gelangten Muster von zweifellos reinen ostindischen Sandelholz-Oelen, von westindischem Sandelholz-Oel, von Cedern-Oel, Copaivabalsam-Oel und Gurjunbalsam-Oel, ferner eine grosse Anzahl von sogenannten Sandelholz-Oelen des Handels, welche der Verfasser theils als Oleum Santali, theils als Inhalt von Sandelholz-Oel-Kapseln in Apotheken und Drogenhandlungen Belgiens vorgefunden hat. Es stellte sich dabei heraus, dass keine dieser Handelssorten aus reinem Sandelholz-Oel bestand, dass sogar ein grosser Theil derselben keine Spur von ächtem Sandelholz-Oel enthielt.

Nach Dulière hat reines ostindisches Sandelholz-Oel das specifische Gewicht von 0,973 bis 0,986, die optische Drehung beträgt — 17° bis — 20°. Frisch destillirtes Oel ist in 5 Theilen Alkohol von 70 Volum-Procent klar löslich, die Löslichkeit verringert sich aber, wenn es längere Zeit in schlecht verschlossenen, dem Licht ausgesetzten Gefässen aufbewahrt wird.

Die Verseifungszahl des reinen Oeles ist 12,6 (entspricht 5,94 % Santalolacetat). Verfälschungen mit fettem Oel sind an der Erhöhung derselben zu erkennen; man kann die Menge der Verfälschungen mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ bestimmen, wenn man für die fetten Oele eine Durchschnitts-Verseifungszahl von 188 in Rechnung stellt.

Der Santalolgehalt der ächten Oele (nach Parry's Verfahren bestimmt) beträgt 94 bis 97 %.

Ferner wurde die Temperaturerhöhung der verschiedenen Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure (Maumené's Reaction) bestimmt. Zur Ausführung dieser Reaction wurden 5 *g* eines Gemisches von gleichen Theilen Oel und Paraffinum liquidum mit 5 *g* concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und die Temperaturerhöhung festgestellt. Schliesslich wurden noch die Jodzahlen bestimmt und eine Anzahl von Farbenreactionen ausgeführt.

In nachfolgenden Tabellen sind die Resultate der Untersuchung Dulière's, jedoch mit Ausnahme der Temperaturerhöhung, Jodzahl und der Farbenreactionen, welche keine sicheren Anhaltspunkte bieten, zusammengestellt. Zum Vergleiche haben Schimmel & Co. aus dem Journal ihres Laboratoriums eine Reihe weiterer Untersuchungen hinzugefügt.

1. Ostindisches Sandelholz-Oel.

Nummer	Specifisches Gewicht	Löslichkeit in Alkohol von 70 Volumprocenten	Gehalt an Santalolacetat im urspr. Oel %	Gehalt an Santalol im acetylirten Oel %	Optische Drehung 100 *mm* Rohr
Dulière . . . 1	0,9745	1 : 4,8	5,94	94,95	— 17° bis — 20°
„ . . . 2	0,9762	1 : 5	5,94	96,45	
„ . . . 3	0,9729	1 : 4 6	5,94	95,70	
„ . . . 4	0,9616	1 : 5	5,94	94,14	
Schimmel & Co. 1	0,975	1 : 5	4,6	97,75	— 18° 38′
„ 2	0,976	1 : 5	5,99	94,02	— 18° 45′
„ 3	0,976	1 : 5	6,30	94,72	— 18° 8′
„ 4	0,977	1 : 5	3,73	94,60	— 18° 52′

2. Westindisches Sandelholz-Oel.

Nummer	Specifisches Gewicht	Löslichkeit	Santalolacetat %	Santalol %	Optische Drehung
Dulière . . . 1	0,9616	1 : 80	3,96	41,93	—
Schimmel & Co. 1	0,966	1,5 : 80	1,20	53,75	+ 25° 30′
„ 2	0,953	unlöslich in 1 : 80	3,12	33,77	+ 8° 15′ (aus dünnen Stangen)
„ 3	0,963	do.	0,87	35,77	+ 29° 3′

3. Cedernholz-Oel.

Nummer	Specifisches Gewicht	Löslichkeit	Santalolacetat %	Santalol %	Optische Drehung
Dulière . . . 1	0,9455	sehr schwer löslich	3,96	13,68	—
„ . . . 2	0,9689		3,96	13,42	—
„ . . . 3	0,960		3,96	18,32	—
„ (Cuba) 4	0,9132		3,96	14,62	—
Schimmel & Co. 1	0,946	unlöslich in 90 % Alkohol	—	15,5	— 37° 50′
„ 2	0,949	do.	—	15,9	— 35° 5′
„ 3	0,951	do.	—	—	— 34° 12′

4. Copaivabalsam-Oel.

Nummer	Specifisches Gewicht	Löslichkeit	Santalolacetat %	Santalol %	Optische Drehung
Dulière . . . 1	0,9155	sehr schwer löslich	3,96	6,74	—
„ . . . 2	—		3,96	7,35	—
Schimmel & Co. 1	0,904	unlöslich in 90 % Alkohol	—	6,6	— 7° 4′
„ 2	0,907	—	—	—	— 7° 40′

5. Gurjunbalsam-Oel.

Nummer	Specifisches Gewicht	Löslichkeit in Alkohol von 70 Volumprocenten	Gehalt an Santalolacetat im urspr. Oel %	Gehalt an Santalol im acetylirten Oel %	Optische Drehung 100 *mm* Rohr
Dulière . . . 1	0,921	sehr schwer löslich	2,64	7,88	—
Schimmel & Co. 2	9,923		—	9,7	— 105° 54′

Auf Grund seiner Untersuchungen stellt Dulière folgende Kriterien des ächten ostindischen Sandelholz-Oeles auf:

Specifisches Gewicht bei 15° C. = 0,973 bis 0,976.

Löslichkeit in 70 procentigem Alkohol 1 : 5 (für frisch destillirtes Oel).

Verseifungszahl höchstens 12,6 = 5,94 % Santalolacetat.

Santalolgehalt 94 %.

Schimmel & Co. stimmen im Allgemeinen diesen Anforderungen Dulières zu, halten aber nach ihren Erfahrungen für richtig, die Grenzen etwas weiter zu ziehen, und geben deshalb folgende Merkmale für ein ächtes Sandelholz-Oel:

Specifisches Gewicht 0,970 bis 0,980,

Löslichkeit in 70 % Alkohol 1 : 5,

Verseifungszahl höchstens 15 = 7 % Santalolacetat,

Santalolgehalt mindestens 90 %.

Alle weiteren Proben halten Schimmel & Co. für überflüssig, weil die erwähnten Daten völlig zur Beurtheilung der Reinheit des Oeles genügen.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Santalols machen Schimmel & Co.[1]) interessante Mittheilungen. Das ostindische Sandelholz-Oel besteht zu 94 bis 98 % aus alkoholischen Bestandtheilen, die Santalol genannt werden. Die Gewinnung derselben geschieht in der Weise, dass das Oel verseift und darauf durch Destillation unter vermindertem Druck oder unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf rectificirt wird. Ein so dargestelltes Santalol haben die Verfasser zuerst in den Handel gebracht und im Sommer 1897 auf der Sächsisch-Thüringischen-Industrie- und Gewerbe-Ausstellung zu Leipzig ausgestellt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co., April 1899, S. 43.

Bei einer vergleichenden Untersuchung, welche die Verfasser mit ihrem Santalol und einem Concurrenz-Producte angestellt haben, ergab sich eine ziemliche Uebereinstimmung in Bezug auf Siedepunkt und specifisches Gewicht. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Specifisches Gewicht	Verseifungs-Zahl	Siedepunkt bei 11 *mm*	Santalol-gehalt auf $C_{15}H_{26}O$ berechnet
Handelsproduct Schimmel & Co.	0,979	1,34	168—169°	98,8 %
Ausstellungsproduct Schimmel & Co.	0,980	6,3	—	100,3 %
Concurrenzproduct	0,979	8,0	168—170°	99,3 %
desgleichen	0,979	3,5	—	100,1 %

Die Verseifung ist somit bei den vier Präparaten keine vollständige gewesen.

Um reines Santalol zu erhalten, verfuhren Schimmel u. Co. in folgender Weise:

100 *g* ostindisches Sandelholzöl, das eine optische Drehung von — 19° 0′, bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,977, eine Verseifungszahl von 4,4 und einen Santalolgehalt von 94,1 % hatte, wurden mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid und Benzol eine Stunde lang auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt, die gebildeten sauren Ester durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden und in viel Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wurde zur Entfernung der nicht alkoholischen Bestandtheile dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die sauren Ester wurden durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden, dann abgehoben, mit alkoholischer Kalilauge verseift, und das in Freiheit gesetzte Santalol durch Waschen mit Wasser von dem überschüssigen Alkali und Alkohol befreit. Hierauf wurde bei 13 *mm* Druck fractionirt.

Keine der gesondert aufgefangenen drei Fractionen gab eine Verseifungszahl. Die Ausbeute betrug 85 % des angewandten Sandelholz-Oeles. Der Geruch war schwach sandelartig. Wenn auch das oben

erhaltene Product frei von Estern und sonstigen nicht alkoholischen Bestandtheilen war, so kann dasselbe unmöglich als ein einheitlicher chemischer Körper angesehen werden, denn die optische Drehung zeigte innerhalb der Fractionen grosse Unterschiede. Um die Frage der Einheitlichkeit zu entscheiden, wurde eine Fraction weiter fractionirt und so ein Körper erhalten, der bei 13 *mm* Druck einen Siedepunkt von 165 bis 167°, ein specifisches Gewicht von 0,97 und eine optische Drehung von — 7° 20′ zeigte. Aus einer anderen Fraction liess sich auf dem gleichen Wege ein Product fractioniren, das einen erheblich höheren Siedepunkt (173° bei 13 *mm*), ein specifisches Gewicht von 0,979 zeigte, und bei dem die optische Drehung auf — 32° 36′ gestiegen war. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass das Santalol kein einheitliches chemisches Individuum ist, sondern als ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole anzusehen ist, von denen der niedriger siedende optisch inactiv oder gar rechtsdrehend sein dürfte, während der höher siedende stark linksdrehend ist. Weitere Untersuchungen sind nothwendig, um die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Alkohole festzustellen.

Die bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid nicht in Reaction getretenen, in dem Waschäther befindlichen Antheile des Sandelholzöles wurden nach dem Abdestilliren des Aethers zur Entfernung etwa gelösten Phtalsäureanhydrids mehrfach mit heissem Wasser ausgewaschen und dann bei 11 *mm* Druck fractionirt, wobei 3 Fractionen mit folgenden Eigenschaften erhalten wurden:

1.	132° bis 164°; specifisches Gewicht 0,955; *a* D — 16°8′; =	9,0 *cc*
2.	164° bis 172°	3,0 «
3.	172° bis 200°	2,0 «
	Rückstand	1,0 «
		15,0 *cc*

Fraction 1 ist die Hauptfraction, sie zeigt eine Verseifungszahl von 33,6, auf die 9 *cc* berechnet ergibt dies eine Menge von 1,34 *g* Santalylacetat; da in den angewandten 100 *g* des ursprünglichen Oeles bei einer Verseifungszahl von 4,4 1,76 *g* Santalylacetat enthalten gewesen sind, so ist durch die Behandlung mit Phtalsäureanhydrid nur wenig Ester verloren gegangen, der vielleicht in den Fractionen 2 und 3 steckt, die wegen ihrer Kleinheit nicht weiter untersucht werden konnten.

Auffallend ist es, dass die im ostindischen Sandelholzöl enthaltenen Ester niedriger (132° bis 164° bei 11 *mm* Druck) sieden als die Sesquiterpenalkohole. Es hat den Anschein, als ob sie aus ganz anderen Alkoholen bestehen, als die Sandelholzalkohole es sind.

Es gelang den Verfassern nicht, die Santalylphtalsäure zur Krystallisation zu bringen, selbst nicht bei wochenlangem Abkühlen. Das santalylphtalsaure Silber schmilzt gegen 50° und ist nur schwer umzukrystallisiren.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Ueber den Nachweis der Salpetersäure in Leichentheilen haben Seyda und Woy[1]) im Anschluss an einen Specialfall, in welchem es sich um Vergiftung durch Einathmung nitroser Dämpfe handelte, berichtet.

Die Verfasser behandelten Speiseröhre, Magen, Dünn- und Dickdarm nebst Inhalt, Herz, Blut, Lunge, Milz, Nieren, Leber und Gehirn in der Weise, dass sie die klein zerschnittenen Organe mit destillirtem Wasser digerirten, durch Watte filtrirten, nochmals digerirten und filtrirten. Die Filtrate wurden aufgekocht, abermals filtrirt, mit Aetzkalk alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Die eingedampfte Masse wurde in 90procentigen Alkohol unter Umrühren eingegossen; nach dem Absitzen wurde filtrirt und aus dem Filtrate der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt.

Die so erhaltenen wässrigen Lösungen wurden ebenso wie das Destillat des Harns auf salpetrige Säure mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin in schwefelsaurer, alkoholischer Lösung geprüft.

Zur Prüfung auf Salpetersäure, respective zur Bestimmung derselben, verfuhren die Verfasser mit den erwähnten Flüssigkeiten, sowie dem Harn, nach der Schlösing'schen Methode, welche sie unter Benutzung der von de Koninck[2]) gemachten Vorschläge etwas abänderten.

Die Verfasser führen aus, dass, da in den Leichentheilen normaler Weise Salpetersäure und salpetersaure Salze nicht vorkämen, aus dem Nachweis der Salpetersäure geschlossen werden dürfe, die vorgefundenen

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 487.

[2]) Diese Zeitschrift **33**, 200.

geringen Mengen von Salpetersäure seien unter den obwaltenden Umständen als Beweis einer Salpetersäurevergiftung anzusehen.

Eine Abhandlung von Diosc. Vitali[1]), welche sich mit dem Nachweis freier Salpetersäure beschäftigt, steht mit dem letzten Punkte in einem gewissen Widerspruch, indem darauf hingewiesen wird, dass Nitrate sehr wohl mit der Nahrung aufgenommen werden können[2]), und somit nur der Nachweis freier Salpetersäure von Bedeutung sei.

Gegen die von manchen Seiten empfohlene Destillation der Leichentheile mit Wasser wendet der Verfasser ein, dass, wie sein Schüler Mola nachgewiesen habe, Eiweisskörper mit Mineralsäuren Acidalbumine bilden, von denen manche selbst bei 190 ° C. noch nicht zersetzt würden. Desgleichen erhebt er gegen die Extraction der Leichentheile mit Wasser oder Alkohol den Einwand, dass manche Acidalbumine unlöslich seien.

Vitali empfiehlt zum Nachweis der freien und in Form von Acidalbumin vorhandenen Salpetersäure, die Leichentheile, eventuell unter Wasserzusatz, mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt so lange auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis kein kohlensaurer Baryt mehr gelöst wird.

Dann dampft man zur Trockne ein und kocht 3—4 mal mit dem gleichen Volumen wasserfreien Alhohols aus. Hierdurch soll das Nitrat des Calciums (das nach Vitali stets im Organismus vorhanden ist) und das Nitrat des Magnesiums in Lösung gehen, das durch Bindung der freien Salpetersäure gebildete Baryumnitrat aber im Rückstand bleiben.

Die alkoholische Lösung dampft man zur Trockne und löst den Eindampfungsrückstaud in Wasser, in der Lösung findet sich neben den erwähnten Nitraten Farbstoff und in Alkohol lösliches, salpetersaures Acidalbumin, welches der Lösung eine stark saure Reaction verleiht. Man neutralisirt genau mit Barytwasser, so dass nur das Acidalbumin zersetzt wird und Baryumnitrat liefert, während die Nitrate des Calciums und Magnesiums unzersetzt bleiben sollen.

Man verdampft wieder zur Trockne und trennt das Baryumnitrat von dem Calcium- und Magnesiumnitrat durch absoluten Alkohol. Löst man den Rückstand in Wasser, entfärbt mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und bringt die eingeengte Lösung im

[1]) Oesterr. Chemikerzeitung **1**, 330.

[2]) An einer anderen Stelle sagt Vitali, dass sich Calciumnitrat stets im Organismus fände.

Exsiccator zur Krystallisation, so scheidet sich das Baryumnitrat in glänzenden charakteristischen Krystallen ab, in denen man die Salpetersäure und den Baryt in bekannter Weise nachweisen kann.

Der erste in Alkohol unlösliche Antheil, der Baryumnitrat (aus freier Salpetersäure entstanden) Calciumnitrat [1]) und in Alkohol unlösliches Acidalbumin enthalten kann, soll mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron bis eben alkalisch versetzt werden. Hierdurch soll das salpetersaure Acidalbumin und der salpetersaure Baryt, nicht aber der salpetersaure Kalk unter Bildung von salpetersaurem Natron zersetzt werden [2]). Hierauf wird filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierdurch soll das Natriumnitrat in Lösung gehen, während das Calciumnitrat ungelöst bleiben soll [3]).

Das Filtrat soll mit Bleiessig entfärbt, die wieder abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit, und die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit nach dem Eindampfen im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden. Die sich ausscheidenden Natriumnitratkrystalle werden zu Salpetersäurereactionen benutzt.

Eine andere Methode des Verfassers besteht darin, dass man die zerschnittenen Organe so lange mit frisch gefälltem Strychnin versetzt, als sich dieses löst. Man colirt, zieht den Rückstand noch zweimal mit heissem Wasser aus, filtrirt, dampft zur Trockne, nimmt mit siedendem Alkohol auf, filtrirt, dampft wieder zur Trockne, löst in Wasser, entfärbt mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und bringt die eingeengte Flüssigkeit zur Krystallisation. Das salpetersaure Strychnin scheidet sich aus und kann weiter untersucht werden.

Vitali erwähnt bei dieser Gelegenheit noch eine von seinem Schüler Bringhetti entdeckte, höchst empfindliche Reaction auf Salpetersäure, die darin besteht, dass man 8—10 Tropfen der zu untersuchenden Lösung verdunstet, etwas Salicin und darauf 8—10 Tropfen

---

1) Das sich in Alkohol dann nicht völlig gelöst haben würde.

2) Diese Angabe über das verschiedene Verhalten des Baryt- und Kalksalzes scheint uns noch näherer Bestätigung zu bedürfen. W. F. und A. C.

3) Wir weisen darauf hin, dass diese Angabe nicht nur damit im Widerspruch steht, dass der Verfasser selbst vorher zur Trennung des Baryumnitrats vom Calciumnitrat mit Alkohol auskocht, wobei letzteres sich löst, sondern auch damit, dass Calciumnitrat schon in der Kälte in Alkohol löslich ist.

W. F. und A. C.

concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine blutrothe Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser violett wird.

Ueber digitalinartige Reactionen von Bestandtheilen der Chinarinde. A. Beitter[1]) fand bei Gelegenheit toxikologischer Studien, dass die für Digitalin bekannten Reactionen von Keller[2]) und Keller-Kiliani[3]) für gerichtliche Untersuchungen nur dann von Gültigkeit sein können, wenn die Anwesenheit eines Chinapräparates ausgeschlossen ist. Im pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg ist nämlich nachgewiesen worden, dass einzelne Chinapräparate dieselben Reactionen zeigen, und zwar werden sie, wie Beitter durch weitere Arbeiten über diesen Gegenstand festgestellt hat, durch die in ihnen enthaltene Chinagerbsäure hervorgerufen. Präparate wie Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinaroth, die frei von Chinagerbsäure sind, zeigen diese Reaction nicht. Beitter fügt hinzu, dass auch die Anwesenheit von Guarana-Gerbsäure der Grund zum Eintreten der Reaction sein kann.

Die toxikologische Entdeckung des Thalliums macht Filippo Stuzzi[4]) zum Gegenstand einer längeren Abhandlung. In Fleisch, dem er eine geringe Menge Thalliumsulfatlösung zugefügt hatte, wies er das Thallium nach, indem er die organische Substanz in dem Gemisch durch abwechselndes Erwärmen mit Salpeter- und Schwefelsäure und dann durch Trocknen und Verkohlen zerstörte; die nach dem Erkalten pulverisirte Masse zog er mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser aus und wies in dem einen Theil des Auszuges das Thallium durch die gewöhnlichen Reagentien nach. In dem anderen bestimmte er dasselbe durch Titration mit Normaljodkalium und Normalsilberlösung. Bei einem zum Zweck eines Controlversuches vergifteten Kaninchen fand sich das Thallium in grosser Menge in der Leber und in den Nieren, in geringeren im Urin, im Herz und in den Lungen.

---

[1]) Archiv der Pharmacie, Bd. 235, Heft 2; durch Pharm. Zeitschr. für Russland 36, 357.

[2]) Digitalinlösung in Eisessig mit Eisenchlorid versetzt, auf Schwefelsäure aufgeschichtet, Rothviolettfärbung. Diese Zeitschrift 36, 71.

[3]) Eintreten der Rothviolettfärbung beim Aufschichten ferrisulfathaltiger Eisessiglösung des Digitalins auf ferrisulfathaltige Schwefelsäure. Diese Zeitschrift 36, 71.

[4]) Boll. chim. farm. 1896, S. 673; durch Pharm. Centralhalle 38, 167.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Zu einer Neubestimmung des Atomgewichts des Zinks wurden H. N. Morse und H. B. Arbuckle[1]) veranlasst durch die Beobachtung von Richards und Rogers[2]), dass das durch Glühen aus dem salpetersauren Salz hergestellte Zinkoxyd, auch beim Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen, nicht unbedeutende Mengen freien Stickstoffs und freien Sauerstoffs zurückhält. Durch diesen Umstand mussten natürlich die Bestimmungen des Atomgewichts von Morse und Burton[3]) beeinflusst sein, da bei denselben gewogene Zinkmengen durch Lösen in Salpetersäure und Glühen des Nitrates in Oxyd übergeführt wurden. Um die Mengen dieser beiden Gase, soweit sie nach dem Glühen von dem Zinkoxyd zurückgehalten waren, in demselben zu bestimmen, verfuhren Morse und Arbuckle folgendermaassen. Sie verwandten zu ihren Versuchen ein metallisches Zink[4]), in dem sich Verunreinigungen weder auf chemischem noch spectroskopischem Wege nachweisen liessen, und führten dieses genau in der früher von Morse und Burton befolgten Weise in Porzellantiegeln in das salpetersaure Salz über, aus dem sie dann durch allmähliches Erhitzen, zuletzt im Muffelofen bis zur Stahlschmelztemperatur, das Zinkoxyd herstellten. Zur Bestimmung des in demselben enthaltenen freien Stickstoffs und freien Sauerstoffs bedienten sich die Verfasser eines Apparates, der auf folgendem Princip beruhte.

Ein unten offener Cylinder, dessen Länge mehr als die Barometerhöhe beträgt, ist an seinem oberen Ende mit einem Trichterrohre verbunden, aus welchem man die zum Auflösen des Zinkoxyds erforderliche Schwefelsäure in den Cylinder einlaufen lassen kann. Der Cylinder selbst, sowie das Trichterrohr, ist am oberen Ende mit einer Quecksilber-

---

[1]) American chemical Journal **20**, 195.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 759.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 651.

[4]) Dasselbe stammte noch von den erwähnten Versuchen von Morse und Burton her.

luftpumpe verbunden, welche einerseits gestattet, den ganzen Apparat luftleer zu machen, und andererseits eine Ueberführung des sich entwickelnden Gases in ein Eudiometer ermöglicht. Nachdem der Cylinder in eine Quecksilberwanne eingestellt war, liessen die Verfasser den Tiegel mit Zinkoxyd in dem luftleer gemachten Cylinder aufsteigen, lösten das Zinkoxyd im Vacuum in Schwefelsäure und bestimmten die Gesammtmenge des entwickelten Gases durch Messen in einem sehr fein calibrirten Eudiometer.

Die Menge des von dem Zinkoxyd zurückgehaltenen Sauerstoffs bestimmten sie dadurch, dass sie kleine Mengen von Wasserstoff in das Eudiometer leiteten und eine Explosion des Gasgemisches herbeiführten, bis eine weitere Volumenverminderung der Gase nicht mehr eintrat. Um nun erstens festzustellen, ob das nach der Entfernung des Sauerstoffs im Eudiometer zurückbleibende Gas reiner Stickstoff ist, wurde vor allem der noch etwa vorhandene Wasserstoff mit kleinen Mengen Sauerstoff zur Explosion gebracht, und das noch im Eudiometer befindliche Gas spectroskopisch untersucht. Bei dieser Untersuchung wurde ausser Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff nichts gefunden. Weiter legten sich die Verfasser die Frage vor, ob nicht vielleicht auch ein Theil des Stickstoffs in dem stark geglühten Zinkoxyd in Form von Nitrit vorhanden sein könnte. Morse und Arbuckle suchten dies dadurch zu entscheiden, dass sie sowohl in der schwefelsauren Lösung des Zinkoxyds [1]) als auch in der ursprünglichen Schwefelsäure mit Nessler's Reagens die Menge des vorhandenen Ammoniaks feststellten. Da sie hierbei keine Differenz fanden, so ist die Anwesenheit von Nitrit in dem geglühten Zinkoxyd ausgeschlossen.

Nach diesem Verfahren führten sie im Ganzen acht Bestimmungen aus, da ihnen für eine grössere Anzahl kein reines metallisches Zink mehr zur Verfügung stand. Die dabei erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle mitgetheilt:

---

[1]) Offenbar nach geeigneter Reduction, was im Original nicht ausdrücklich erwähnt ist. W. F. und A. C.

	Gewicht des Zinks g	Gewicht des Zinkoxyds g	Uncorrigirtes Atomgewicht O = 16	Gasvolumen im Normalzustand cc	Procente Sauerstoff	Corrigirtes Atomgewicht O = 16
1	1,19573	1,48860	65,324	0,468	26,28	65,459
2	1,03381	1,28707	65,312	0,402	18,14	65,445
3	1,06519	1,32599	65,349	0,342	18,42	65,459
4	1,05802	1,31711	65,338	0,312	18,58	65,440
5	1,26618	1,57619	65,348	0,521	13,82	65,489
6	1,03783	1,29198	65,336	0,408	35,28	65,475
7	1,08655	1,35276	65,307	0,412	19,55	65,437
8	1,11364	1,38647	65,307	0,456	18,62	65,447
			Mittel = 65,328			Mittel = 65,457

Vergleicht man diese Werthe mit den von Morse und Burton erhaltenen, so ergibt sich, dass der ohne Berücksichtigung der zurückgehaltenen Gasmenge gefundene Mittelwerth um 0,06 höher ist als der seiner Zeit von Morse und Burton gefundene. Diese Differenz stammt nach Ansicht der Verfasser daher, dass der von ihnen zum Glühen des Zinkoxyds benutzte Ofen eine etwas höhere Temperatur lieferte, als der von Morse und Burton angewandte, was nach Richards und Rogers eine Verringerung der zurückgehaltenen Gasmengen bedingen muss. Der Differenz von 0,06 entspricht ein Mehrgehalt von 0,14 cc Gas per Gramm in dem von Morse und Burton gewogenen Zinkoxyd.

Bei ihren Versuchen fanden Morse und Arbuckle die Ansicht von Richards und Rogers, dass der von dem Zinkoxyd zurückgehaltene Sauerstoff beim Erhitzen leichter entweicht als der Stickstoff, nicht bestätigt. Denn dann müsste in den Fällen, wo die geringste Menge Gas gefunden wurde, in demselben auch eine verhältnissmässig geringere Menge Sauerstoff vorhanden sein. Das war aber nicht der Fall.

Mit Rücksicht auf die zurückgehaltenen Gase fanden sie nun für das Atomgewicht des Zinks (bezogen auf O = 16) als Mittel der acht Bestimmungen die Zahl 65,457, welche fast identisch ist mit der von Morse und Burton gefundenen Zahl 65,458, wenn man auch bei deren Bestimmungen die zurückgehaltenen Gase nach den Bestimmungen von Richards und Rogers berücksichtigt. Sie stimmt auch fast absolut mit dem von Richards und Rogers aus dem Zinkbromid abgeleiteten Werthe 65,459, während die exacteren Bestimmungen von Richards nur 65,404 ergaben.

Weinstatistik für Deutschland.

XI.

Wie bereits im Band **37** dieser Zeitschrift mitgetheilt, fand am 24. und 25. Juni 1898 unter dem Vorsitz des Herrn Hofrath Hilger eine Sitzung der Weinstatistik-Commission in Metz statt. Als Vertreter des Kaiserlichen Gesundheitsamtes nahm an derselben Herr Regierungsrath Prof. Dr. von Buchka theil.

Ferner waren anwesend die Herren Prof. Abel-Stuttgart, Dr. Amthor-Strassburg, Prof. Barth-Colmar, Prof. W. Fresenius-Wiesbaden, Prof. Halenke-Speyer, Dr. Mayrhofer-Mainz, Dr. Möslinger-Neustadt a. H., Dr. Omeis-Würzburg, Dr. Schnell-Trier und Dr. Schäffer-Colmar, als Schriftführer.

Die Ergebnisse der Berathungen, soweit sich dieselben auf die Methoden der Untersuchung und Beurtheilung des Weines beziehen, sind bereits gleichfalls a. a. O. ausführlich mitgetheilt.

Weiter wurden die Ergebnisse der Untersuchung der 1897er Moste und Weine besprochen. Dieselben folgen in nachstehenden Tabellen ausführlich.

Es umfassen letztere Untersuchungen, welche sich beziehen auf die Weinbaugebiete **Rheinhessen, Bergstrasse** inclusive **Odenwald** und **Oberhessen, Mosel** und **Saar, Rheinpfalz, Baden, Lindau, Württemberg, Unterfranken** und **Elsass-Lothringen.**

Im Anschluss daran sei hier noch erwähnt, dass das (mit dem nachstehenden nicht in allen Beziehungen sich deckende) weinstatistische Material, betreffend den Jahrgang 1897, welches der Kaiserlichen Reichsregierung seitens der einzelnen Bundesstaaten eingeliefert wurde, im Kaiserlichen Gesundheitsamt von Sonntag[1]) überarbeitet und nach verschiedenen Gesichtspunkten übersichtlich zusammengestellt worden ist.

---

1) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **15**, 212.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

(Dr. Mayrhofer.)

A. Moste (a. abgekürzte Untersuchung.) *Jahrgang 1897.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Zeit der Lese	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
1	Alsheim	—	—	—	11./X.	77,3	9,9
2	"	Goldberg	Letten	Oesterreicher u. Riesling	18./X.	60,2	12,0
3	Bodenheim	Gemischt	—	Portugieser	—	86,5	10,3
4	"	Hoch	—	—	21./X.	94,8	8,7
5	Dienheim	Garten	—	Oest. Burgund. u. Tramin.	12./X.	78,6	12,4
6	"	Steig	—	—	—	71,6	12,9
7	Ebersheim	Ebersheimer Steig	Letten	—	—	92,0	6,6
8	Elsheim	Neuberg (gut)	Kalk, Kies	Oesterreicher	30./X.	100,2	9,8
9	"	Naunert (gut)	Letten	$^2/_3$ Riesling, $^1/_3$ Oester.	30./X.	103,2	9.3
10	"	Heidesheimer Weg	Lehm	Oest. u. Ries. (gering. Lage)	30./X.	89,0	10,0
11	Ensheim	—	—	—	—	85,7	9.75
12	Essenheim	Kleiner Berg (Lage Bein)	Letten, Lehm	Oesterr. u. Kleinberger	—	—	10,4
13	"	Grosser Berg (Reitenberg, Mullesand)	Letten und Sand	"	—	77,0	9,4
14	Gau Algesheim	Echelsbach	—	—	—	69,6	10,8
15	"	Kehl	—	—	—	79,3	11,7
16	"	Lyden	—	—	—	71,0	12,6
17	Gross-Winternheim	Berg	—	—	—	80,8	9,6
18	"	Westerberg (mittel)	Letten und Lehm	Oesterr. u. Kleinberger	30./XI.	82,5	9,9
19	"	Häuserweg (mittel)	Kalk und Letten	Oesterr. u. Riesl. (wenig)	30./XI.	89,5	8,4
20	"	Behlkörner	Kiesboden	Oesterreicher	30./XI.	84,7	9,8
21	"	Häuserweg oben (gut)	Schwerer Boden	Oesterr. u. Riesling (1:1)	"	83,7	10,0

24	Hahnheim	Berg	—	—	20./X.	80,0	9,6
25	"	Knopf	—	—	—	83,4	7,2
26	"	Neuberg	—	—	—	84,25	9,9
27	"	Knopf	—	—	—	86,7	8,0
28	"	Loch	Letten, mittelschwer	Oesterreicher	—	72,1	8,6
29	"	Knopf	Sand und Letten	"	—	81,1	7,2
30	"	Daxberg	Letten	Oesterreicher u. Portug.	—	74,1	8,8
31	"	Schweinsberg	"	Oesterreicher	—	82,0	9,6
32	"	Knopf	Sand, Letten	"	—	78,5	7,2
33	"	Sau	Humus (schwarzer Letten)	"	—	81,2	9,8
34	"	Neuberg	Letten	"	—	79,9	9,0
35	Harxheim	Letten	—	—	—	73,55	9,6
36	"	"	—	—	—	74,7	9,0
37	"	Neunmorgen	Letten (gut)	Oesterreicher	28./X.	92,75	10,2
38	"	Kronenberg	Löss	"	—	91,0	10,0
39	"	Floss	Letten	"	—	82,0	10,2
40	"	Verschiedene	—	Oesterr. u. etwas Riesl.	—	77,0	9,4
41	"	—	—	—	—	82,5	8,55
42	Ludwigshöhe	Unter-Moder	—	Oesterr. u. Riesling	14./X.	67,05	10,13
43	Mommenheim	Larzarinenberg	Letten (Löss)	Oesterreicher	28./X.	78,0	10,6
44	"	Kreuzweg	Letten	"	"	79,4	10,0
45	"	Hühnerschaar	—	"	"	78,0	9,5
46	Nackenheim	Langer Tag	—	—	—	88,25	8,33
47	"	Rotenberg	—	—	—	99,25	8,40
48	"	Rotenberg Auslese	—	—	—	149,4?	10,5
49	"	Platte	—	—	—	90,1	7,05
50	Nieder-Saulheim	Hillen	Letten	Oesterreicher	28./X.	73,6	12,5

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

A. Moste *(a. abgekürzte Untersuchung).* (Dr. Mayrhofer.) ***Jahrgang 1897.***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Zeit der Lese	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säure ‰
51	Nieder-Saulheim	Westerberg	Steiniger Boden	Oesterreicher	—	76,6	10,6
52	„	Pertel u. Sand	Sandiger Letten	Oesterreicher u. Tokayer	—	85,8	9,7
53	„	Normberg	Letten	Oesterreicher	—	77,0	11,0
54	„	Gabelberg	Schwerer Letten	„	—	83,8	10,9
55	„	Hohlweg	Lehm	„	28./X.	79,0	12,0
56	Ober-Ingelheim	—	—	Frühburgunder	—	79,6	6,97
57	„	—	—	„	—	75,5	8,47
58	„	—	—	„	—	74,4	7,12
59	Ockenheim	Hockenmühle u. Sielpfad	—	„	—	91,8	10,2
60	Oppenheim	Garten	—	Oest., Burg. u. Tram. (rot)	12./X.	79,0	12,0
61	„	„	—	—	„	68,2	12,45
62	Partenheim	Ebed	Letten	Kleinberger	—	77,9	9,5
63	„	Frächt	Stein. leicht. Boden	Oesterreicher	—	76,5	11,2
64	„	Kirschgarten	Schwerer Letten	„	—	71,4	10,6
65	Sauer-Schwabenheim	Westerberg	—	—	—	77,12	10,2
66	„	Vogelgesang	—	—	—	79,2	9,45
67	„	Elsheimer Berg	—	Oesterr u. etwas Riesling	30./X.	89,0	10,0
68	„	Westerberg	Lehm	„	„	79,5	9,4
69	„	Vogelgesang	Lehm und Kalk	„	3./XI.	80,5	9,6
70	Selzen	Mörtel	—	—	20./X.	61,0	11,9
71	„	Berg	Letten	Oesterreicher	—	73,1	8,5
72	„	Mörtel	Letten, schwarz	„	—	66,0	9,3

73	Selzen	Schäfer	Letten	Oesterreicher	—	88,5	9,0
74	"	Siebenmorgen	"	"	—	88,0	10,8
75	Sörgenloch	Vorderberg	Kies und Lehm	"	28./X.	74,5	8,7
76	"	Hinterberg	"	"	"	76,5	10,2
77	Sprendlingen	An der Seite	Letten	"	25./X.	76,75	11,0
78	"	Horn	Mergel	Kleinberger	"	85,5	11,2
79	"	Langelten	—	Kleinberger u. Oesterr.	"	77,7	10,5
80	Stadecken	Kleinberg	Lehm	Oesterreicher	—	79,2	12,2
81	"	Weisskopf u. Dreispitz	Letten	"	—	93,5	11,2
82	"	Spitzberg	"	Oesterreicher u. Riesling	—	95,2	10,6
83	"	Horn	"	"	30./X.	92,8	9,1
84	"	An dem Loch	Lehm	Oesterreicher	"	86,0	10,6
85	"	Kapitz und Leppert	Sandiger Letten	"	"	89,5	10,2
86	Vendersheim	Rondel	—	—	—	81,05	11,7
87	"	Presslauden	—	—	—	66,5	11.1
88	"	Krummer Weg (Steinkaute)	Schwerer schwarzer Grundboden	Oesterreicher	—	86,1	9,0
89	"	Guldenloch	Sand u. Grundboden	"	—	69,3	10,2
90	"	Judenkirchhof	Letten	—	—	67,2	10,2
91	Waldülversheim	Farrenberg	—	Oesterreicher u. Riesling	14./X.	83,0	9,75
92	Wölgersheim	—	—	—	—	81,3	10,35
93	Wörrstadt	Greifenberg	Schwerer Letten	Oesterr. u. gr. Traminer	—	89,4	10,3
94	"	"	"	"	—	63,0	11,5
95	"	Thal	Lehm	Oesterreicher	—	69,2	11,0
96	Zornheim	Moosberg	Steinboden	—	—	70,85	8,55
97	"	Steig	Letten	—	—	71,05	8,7
98	Zotzenheim	Mainzer Weg	Thon, leicht	Gr. Traminer u. Oesterr.	25./X.	85,5	9,7
99	"	Robert	Schwarzer Thon	"	"	87,0	10,2
100	"	Viehtrift	"	"	"	104,0	7,6
101	"	Am Horn	Thon und Kalk	"	"	87,5	9,5

Weinbaubezirk:
(Dr.

***A. Moste** (b. ausführliche Untersuchung.)*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Trauben-sorte	Bodenart	Zeit der Lese	Be-merkung
1	Alsheim	Goldberg	Oesterr. u. Riesl.	Letten	18./X.	—
2	Bodenheim	Hoch	—	—	21./X.	—
3	Dienheim	Garten	Oesterr., Burg. und Traminer	—	12./X.	—
4	„	Steig	—	—	—	—
5	Ebersheim	Ebersheimer Steig	—	Letten	—	Nicht gespritzt
6	Ensheim	—	—	—	—	—
7	Gau-Algesheim	Eckelsbach	Oesterreicher	Thonboden	23./X.	Trauben gesund, zur Düngung meist Stalldünger angewendet
8	„	Kehl	Oesterreicher und Kleinberger	Letten	23./X.	„
9	„	Lyden	„	„	25./X.	gesund
10	Gross-Winternheim	Berg	—	—	—	—
11	Guntersblum	Kellerweg	Oesterr. u. Riesl.	—	14./X.	—
12	Hahnheim	Knopf	—	—	—	—
13	„	Neuberg	—	—	—	—
14	Harxheim	—	—	—	—	—
15	„	—	—	Letten	—	Nicht gespritzt
16	„	—	—	„	—	„
17	Ludwigshöhe	Unter-Moder	Oesterr. u. Riesl.	—	14./X.	—
18	Nackenheim	Platte	—	—	—	—
19	„	Langer Tag	—	—	—	—
20	„	Rotenberg	—	—	—	—
21	„	Rotenberg (Auslese)	—	—	—	—
22	Ober-Ingelheim	—	—	—	—	—
23	„	—	—	—	—	—
24	„	—	—	—	—	—
25	Ockenheim	Hockenmühle Sielpfad	—	—	—	—
26	Oppenheim	Garten	—	Oesterr. Burg. und Traminer	12./X.	—

Rheinhessen.
Mayrhofer.)

Jahrgang 1897.

Grade Oechsle ev. corr.	Specifisch. Gewicht	Alkoholgehalt	Extract	Asche	Freie Säure ‰	Gesammtweinsäure	Freie Weinsäure	Alkalinität der Asche	Polarisation Grade Wild 100 mm Rohr	Gesammtzucker	Dextrose	Lävulose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose
81,2	1,0602	2,10	—	—	12,00	—	—	—	— 4,29	17,94	8,50	9,44	1,1
94,8	1,0948	—	25,00	0,411	8,7	0,458	0,0	5,2	— 5,28	21,84	10,33	11,51	1,1
78,6	1,0776	0,10	20,68	0,385	12,4	0,45	0,0	4,35	— 4,00	17,32	8,32	9,00	1,08
71,68	1,07168	—	18,85	0,329	12,9	0,525	0,0	3,6	— 3,47	16,12	7,92	8,20	1,0
92,0	1,0920	—	24,24	0,409	6,6	—	—	4,5	— 5,40	22,06	10,46	11,60	1,1
85,7	1,0857	—	22,57	0,316	9,75	0,50	0,00	3,7	— 5,05	19,78	9,17	10,61	1,15
72,8	1,0696	0,32	19,14	—	10,8	—	—	—	— 3,86	15,41	7,20	8,21	1,14
81,9	1,0793	0,26	21,55	0,307	11,7	0,48	0,0	3,9	— 4,54	17,56	8,11	9,45	1,16
74,2	1,0710	0,32	19,51	0,286	12,6	0,59	0,015	3,8	— 4,12	15,45	7,05	8,40	1,19
80,88	1,08088	—	21,29	0,246	9,6	0,50	0,06	2,9	— 4,80	18,90	8,78	10,12	1,15
82,62	1,08262	—	21,74	0,387	10,95	0,35	0,0	4,5	— 4,21	18,96	9,23	9,73	1,05
73,4	1,0734	—	19,30	0,495	7,2	0,44	0,0	5,4	— 4,29	16,50	7,60	8,90	1,17
84,25	1,08425	—	22,16	0,343	9,9	0,53	0,0	3,8	— 4,80	19,34	9,06	10,28	1,13
82,5	1,0825	—	21,72	0,319	8,55	0,52	0,0	3,5	— 4,60	18,90	8,9	10,00	1,12
73,55	1,07355	—	19,33	0,354	9,6	0,52	0,00	4,3	— 4,03	16,62	7,85	8,77	1,11
74,7	1,0747	—	19,64	0,402	9,0	0,44	0,0	5,0	— 4,12	16,79	7,91	8,88	1,12
75,05	1,06705	0,80	—	0,372	10,13	0,375	0,0	4,1	—	14,97	—	—	—
90,1	1,0901	—	23,74	0,345	7,05	0,315	0,0	3,9	— 5,27	20,51	9,48	11,03	1,16
88,25	1,08825	—	23,23	0,312	8,33	0,315	0,0	3,4	— 5,10	20,01	9,28	10,73	1,15
99,25	1,09925	—	26,16	0,342	8,40	0,375	0,0	3,75	— 5,45	23,36	11,26	12,10	1,07
149,4	1,1494	—	—	0,673	10,5	—	—	7,4	— 10,12	39,12	18,05	21,07	1,16
79,6	1,0684	1,12	—	0,348	6,97	0,46	0,0	4,2	— 2,56	17,58	—	—	—
75,5	1,0723	0,32	19,86	0,35	8,47	0,56	0,0	4,4	—	16,82	—	—	—
74,4	1,0627	1,17	—	0,384	7,12	0,47	0,0	4,15	—	16,44	—	—	—
94,4	1,0918	0,26	24,89	0,309	10,2	0,53	0,0	3,9	—	21,33	—	—	—
80	1,0790	0,11	21,05	0,345	12,0	0,45	0,150	4,0	—	18,00	—	—	—

Weinbaubezirk:
(Dr.

A. ***Moste*** *(b. ausführliche Untersuchung.)*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Trauben-sorte	Bodenart	Zeit der Lese	Be-merkung
27	Oppenheim	Garten	—	Oesterr. Burg. und Traminer	12./X.	—
28	Sauer-schwaben-heim	Westerberg	—	—	—	—
29	„	Vogelgesang	—	—	—	—
30	Vendersheim	Rondel	—	—	—	—
31	„	Presslanden	—	—	—	—
32	Waldülvers-heim	Farrenberg	Oesterr. u. Riesl.	—	14./X.	—
33	Wölgersheim	—	—	—	—	—
34	Wörrstadt	Greifenberg	Oesterreicher und Traminer	Schwerer Letten	—	—
35	„	„	„	Schwerer Letten	—	—
36	„	Thal	Oesterreicher	Lehm	—	—
37	Zornheim	Moosberg	—	Steinboden	—	—
38	„	Steig	—	Letten	—	—
						Maximum
						Minimum

Uebersicht der 1897er

	Säure.	Oechsle.
Maxima	12,9	149,4
Minima	6,6	60,2

Säure.

6—7	7—8	8—9	9—10	10—11	11—12
2	6	14	29	30	12

85% der untersuchten Moste enthalten 8—12‰ Säure.

…einhessen.
…yrhofer.)

Jahrgang 1897.

…ev. corr.	Specifisch. Gewicht	Alkohol-gehalt	Extract	Asche	Freie Säure ‰	Gesammt-weinsäure	Freie Weinsäure	Alkalinität der Asche	Polarisation Grade Wild 100 mm Rohr	Gesammt-zucker	Dextrose	Lävulose	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose
	1,0682	0,21	18,40	0,381	12,45	0,42	0,0	4,25	—	15,42	—	—	—
.12	1,07712	—	28,28	0,265	10,2	0,43	0,0	3,0	—4,63	17,80	8,20	9,60	1,17
2	1,0792	—	20,83	0,275	9,45	0,38	0,0	3,3	—4,80	18,10	8,27	9,83	1,18
05	1,08105	—	21,32	0,296	11,7	0,66	0,12	3,6	—4,46	19,20	9.20	10,00	1,08
5	1,0665	—	17,48	0,310	11,10	0.55	0,038	3,4	—3,56	14,77	7.00	7,77	1,1
0	1,0830	—	21,85	0,360	9,75	0,383	0,0	4,5	—4,29	19,00	9,20	9,80	1,06
3	1,0813	—	21,40	0.367	10,35	0,58	0,0	4,7	—4,97	18,27	8,27	10,0	1,2
4	1,0894	—	23,55	—	10,3	—	—	—	—5,05	19,87	9,22	10,65	1,15
0	1.0630	—	16,55	—	11.5	—	—	—	—3.35	13,36	6,24	7,12	1,14
2	1,0692	—	18,19	0,350	11,0	0,47	0,0	4,1	—3,35	14,25	6,81	7,44	1,09
85	1,07085	—	18,61	0,392	8,55	0,41	0,0	5,8	- 4,02	16,45	7,75	8,70	1,12
05	1,07105	—	18,66	0,34	8,70	0,47	0,0	3,75	—3,94	16,25	7,68	8,57	1,11
4	—	—	28,28	0,673	12,9	0.66	0,150	—	—	—	—	—	—
2	—	—	16,55	0,246	6,6	0,315	0,015	—	—	—	—	—	—

…heinhessischen Moste.

Oechsle.

60—70	70—80	80—90	90—100	100--110
13	39	35	10	3

74 % der untersuchten Moste besassen ein Mostgewicht von 70—90° Oechsle.

Weinbaubezirk

B. Weine. (Dı

Lfde. Nummer:	1	2	3	4
Gemarkung:	**Büdesheim**	**Büdesheim**	**Dexheim**	**Dolgesheim**
Lage:	(96er) Rotherde Scharlachberg	(97er)	Osterthal u. Grasweg	Mittellagen
Traubensorte:	Riesling		Oesterreicher und Riesling	
Bodenart:	Rother Schieferboden und Letten		—	—
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	Neben Stalldünger (alle 3 Jahre) auch künstlicher Dünger: Kaïnit, Superphosphat und Chilisalpeter		—	—
Waren d. Reben krank?	vereinzelt Sauerfäule	gespritzt Edelfäule	Nein	Nein
Zeit der Lese:	Ende October		—	—
Spec. Gewicht 15° C.	0,9966	0,9953	0,9960	0,9986
Alkohol. Gewichts %	6,99	9,56	7,66	6.02
Extract %	2,24	3,13	2,32	2,37
Mineralbestandtheile %	0,202	0,212	0,226	0,290
Freie Säuren %	0,675	0,675	0,480	0,435
Flüchtige Säuren %	0,036	0,042	0,043	0,053
Fixe freie Säuren %	0,630	0,623	0,427	0,370
Gesammt-Weinsäure %	0,217	0,157	0,180	0,180
Freie Weinsäure %	—	—	—	—
Glycerin %	0,69	0,99	0,55	0,48
Zucker %	Spuren	0,22	—	—
Polarisat. °W. 200*mm* R.	— 0,1881	— 0,0	— 0,103	— 0,230
Phosphorsäure P_2O_5 %	0,0172	0,0361	0,0215	0,0351
100 Alkohol: Glycerin	9,96	10,41	7,26	8,08
100 Extract: Asche	9,04	6,79	9.73	12,26
Säurefreier Extractrest	1,56	2,45	1,84	1,93

heinhessen.

[illegible]ayrhofer.) ***Jahrgang 1897.***

5	6	7	8	9
Eichloch-Sulzheim	**Essenheim**	**Essenheim**	**Essenheim**	**Gau-Bischofsheim**
Kachel- und Reifenberg	Kleinberg		Grossberg	Pfaffenweg
Oesterreicher	Oesterreicher und Kleinberger			Oesterreicher
Thon	Löss und Lehm			Lehm
—	Nur Stalldünger			Stallmist
nicht gespritzt	Nein	Nein	Nein	Nein
—	25. October	25. October	25. October	October
0,9974	1,0002	0,9968	0,9969	0,9968
6,86	6,93	7,66	6,48	7,26
2,31	3,04	2,49	2,11	2,52
0,23	0,213	0,209	0,233	0,24
0,59	0,885	0,74	0,48	0,48
0,03	0,026	0,032	0,032	0,03
0,54	0,852	0,695	0,439	0,44
0,20	0,21	0,218	0,15	0,14
—	—	—	—	—
0,56	0,62	0,73	0,56	0,56
—	0,678	0,112	0,064	—
— 0,26	+ 0,96	— 0,14	— 0,17	— 0,07
0,024	0,029	0,025	0,030	0,027
8,11	8,91	9,59	8,68	7,79
10,09	7,01	8,41	11,03	9,55
1,72	2,15	1,75	1,63	2,04

Weinbaubezirk

(D

B. Weine.

Lfde. Nummer:	10	11	12	13
Gemarkung:	Gau-Bischofsheim	Gau-Bischofsheim	Gau-Bischofsheim	Gau-Bischofshei
Lage:	Hessloch	Carlberg	Herrenberg	Pfeifer
Traubensorte:	Oesterreicher u. Riesling	Oesterreicher	Oesterreicher u. Riesling	Oesterreich
Bodenart:	Lehm u. Sand	Lehm	Letten und Lehm	Lehm
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	Stallmist	Stallmist	Stallmist	Stallmist
Waren d. Reben krank?	Nein	Nein	Nein	Nein
Zeit der Lese:	October	October	October	October
Spec. Gewicht 15° C.	0,9980	0,9982	0,9974	0,9986
Alkohol. Gewichts %	7,33	7,06	8,14	7,06
Extract %	2,64	2,88	2,82	2,65
Mineralbestandtheile %	0,227	0,241	0,241	0,227
Freie Säuren %	0,72	0,69	0,66	0,78
Flüchtige Säuren %	0,025	0,024	0,028	0,020
Fixe freie Säuren %	0,689	0,66	0,626	0,755
Gesammt-Weinsäure %	0,184	0,158	0,154	0,188
Freie Weinsäure %	—	—	—	—
Glycerin %	0,77	0,83	0,88	0,70
Zucker %	0,107	0,125	0,119	0,133
Polarisat. °W. 200*mm* R.	— 0,03	— 0,07	—0,07	—
Phosphorsäure P_2O_5 %	0,043	0,040	0,037	0,033
100 Alkohol: Glycerin	10,44	11,78	10,79	9,93
100 Extract: Asche	8,60	8,38	8,56	8,56
Säurefreier Extractrest	1,92	2,19	2,16	1,87

heinhessen.

ayrhofer.)

Jahrgang 1897.

14	15	16	17	18
Gumbsheim	**Gumbsheim**	**Guntersblum**	**Hahnheim**	**Hahnheim**
Fuchsloch	Gosenberg	Kellerweg	Kuhgewann (geringste Lage)	Knopf (bessere Lage)
Oesterreicher u. Traminer	Oesterreicher	Oesterreicher u. Riesling	Osterreicher	Oesterreicher
Thon mit etwas Kies	Thon mit etwas Kies	—	Lehm	Letten
Nein	Nein	—	Nein	Nein
Starker Blattfall	Starker Blattfall	Nein	Nein Edelfäule	Nein Edelfäule
22. October	22. October	—	Ende October	Ende October
0,9974	1,0003	0,9969	0,9958	0,9956
6,47	5,38	8,91	7,46	8,21
2,18	2,36	3,03	2,32	2,50
0.300	0,238	0,306	0,254	0,279
0,465	1,02	0,525	0,42	0,420
0,037	0,03	0,067	0,027	0,032
0,419	—	0,441	0.386	0,380
0,128	0,188	0,128	0,135	0,131
—	—	—	—	—
0,47	0,42	0,70	0,63	0,48
—	—	0,05	—	—
−0,19	−0,04	−0,10	−0,07	−0,17
0,037	0,024	0,039	0.034	0,036
7.30	7.86	7,88	8,39	5,88
13,73	10,08	10,11	10,97	11,17
1,72	1,34	2,50	1,90	2,08

Weinbaubezirk:

B. Weine. (Dr.

Lfde. Nummer:	19	20	21	22
Gemarkung:	**Hillesheim**	**Nierstein**	**Oppenheim**	**Sprendlingen**
Lage:	Gute Lagen	Rothe Schmitt	Daubhaus	Arrach
Traubensorte:	—	Oesterreicher	Oesterreicher u. Riesling	Traminer, Oe. u. Kleinbg.
Bodenart:	—	Thonschiefer	—	Grund, gemischt mit Letten
Wurde künstlicher Dünger angewandt? welcher?	—	P_2O_5, K_2O, N	—	Taubenmist und Gemisch von Stein- u. Holzkohlenasche u. Pfahl
Waren d. Reben krank?	Nein	Edelfäule z. T. Trockenbeeren	Nein	Reben ges., Trauben z. T. edelfaul
Zeit der Lese:	—	9. October	—	21. October
Spec. Gewicht 15° C. .	0,9982	0,9962	0,9954	0,9979
Alkohol. Gewichts % .	6,47	10,07	8,98	6,34
Extract %	2,48	3,18	2,78	2,10
Mineralbestandtheile %	0,312	0,298	0,190	0,253
Freie Säuren % . . .	0,50	0,510	0,645	0,480
Flüchtige Säuren % .	0,052	0,052	0,060	0,031
Fixe freie Säuren % .	0,431	0,446	0,570	0,441
Gesammt-Weinsäure %	0,150	0,09	0,202	0,143
Freie Weinsäure % .	—	—	—	—
Glycerin %	0,44	0,88	0,88	0,59
Zucker %	—	0,208	0,133	0,077
Polarisat. °W. 200 *mm* R.	—0,17	—0,10	—0,17	—0,14
Phosphorsäure P_2O_5 %	0,036	0,046	0,030	0,030
100 Alkohol: Glycerin	6,77	7,98	9,81	9,36
100 Extract: Asche .	12,60	9,40	6,83	12,08
Säurefreier Extractrest	1,98	2,67	2,14	1,62

Rheinhessen.

Mayrhofer.)

Jahrgang 1897.

23	24	25	26		
Sprendlingen	**Vendersheim**	**Vendersheim**	**Wintersheim**		
Weinheimerweg	Verschiedene Lagen	Verschiedene Lagen	Donar		
Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher	Oesterreicher und Riesling		
Letten	—	—	—	**Maxima**	**Minima**
Stallmist	Nein (Stallmist)	Nein (Stallmist)	—		
Reben ges., Trauben z. T. edelfaul	Blattfall	Blattfall	Nein		
28. October	28. October	28. October	—		
0,9977	0,9983	0,9982	0,9992	—	—
7,73	6,27	5,70	5,89	10,07	5,38
2,68	2,382	1,95	2,36	3,18	1,95
0,266	0,206	0,191	0,260	0,312	0,190
0,765	0,840	0,720	0,645	1,02	0.420
0,020	0,035	0,022	0,050	0,067	0,020
0,740	0,797	0,693	0,582	0,852	0,370
0,158	0,195	0,214	0.195	0,218	0,09
—	—	—	—	—	—
0,69	0,60	0,44	0,42	0,99	0,42
0,153	0,151	—	—	0,678	—
—0,69	—0,14	—0,10	—0,21	—	—
0,032	0,0258	0,025	0,039	0,046	0,0172
8.88	9,61	7,83	7,14	11,78	5,88
9,91	8,65	8,82	11,04	13,73	6,79
1,92	1,54	1,23	1,72	2,67	1,23

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. **Prof. Koch.** ***Jahrgang 1896 u. 189***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille 1896	Säure pro Mille 1897	G Oe 1896
1	Oppenheim, Gärten	An. d. Wasser-maschine	Oct.	Burg., Rul., Oestr. u. viel Riesling	—	12,7	—
2	„	Baumschul-gewann	„	Burgunder, Ruländer	--	11,5	—
3	„	Herrenweiher	„	Rul., Burg., Gutedel	—	13,2	--
4	„	„	„	—	14,3	12,3 bis 13,7	84
5	„	Grohfuss	„	$^2/_3$ Rul, $^1/_3$ Burg.	—	13,9	—
6	„	„	„	$^1/_2$ Rul., $^1/_2$ Burg.	—	12,4	—
7	„	„	„	Ruländer, Burgunder	14,8	13,3	8[illegible]
8	„	Kette	„	Ruländer, Burgunder	—	12,9	—
9	„	Krämereck	„	$^2/_3$ Rul., $^1/_3$ Burg.	—	12,2	—
10	„	An der hohen Brücke	„	Alle Sorten	—	14,0	—
11	„	„	„	Ruländer, Burgunder	—	12,3	—
12	„	Rohrgasse	„	Rul., Burg., Kleinb. Oestr., Gutedel etc.	—	11,2	—
13	„	Dienh. Chaussee	„	Burgunder	—	12,1	—
14	„	„	„	Rul., Portug., Oe., Ries.	—	13,9	—
15	„	„	„	Ruländer u. Burg.	—	10,1	—
16	„	Grundgarten	„	$^1/_4$ Ries., Rul., Burg. $^1/_2$ Oestreicher	9,0	9,7	87
17	„	Postgarten	„	Riesling	—	14,5	—
18	Oppenheim-Dienheim, Berg-lagen	Schlossbg. Hang	12./X.	Oestreicher	—	10,9	—
19	„	„ Reservoir	14./X.	„	—	10,9	—
20	„	„ „	17./X.	Riesling	11,9	13,8	79
21	„	Schlossberg	19./X.	Riesling u. Traminer	—	13,1	—
22	„	„	28./X.	dasselbe, Nachlese	—	10,0	—
23	„	Zuckerberg	15./X.	Oestreicher	6,7	10.1	7[illegible]
24	„	„	15./X.	Riesling	9,7	13,1	84
25	„	Zuckrb. Nachlese	26./X.	Oestreicher	—	9,7	—
26	„	„ „	28./X.	Riesling	—	11,7	—
27	„	Hint. d Schloss	19./X.	Oestreicher	—	12.5	—
28	„	„	25./X.	„	—	12,7	—

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. Prof. Koch. *Jahrgang 1896 u. 1897.*

Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille 1896	Säure pro Mille 1897	Grade Oechsle 1896	Grade Oechsle 1897
Oppenheim-Dienheim, Berglagen	Hint. d Schloss	26./X.	Oestreicher	—	12,7	—	80
"	Kehrweg	5./X.	Ruländer Vorlese	—	14,3	—	77
"	"	24./X.	Oestreicher	—	12,5	—	79
"	Herrenberg	5./X.	Oestr. faule Vorlese	—	10,4	—	86
"	Unt. Herrenberg	17./X.	Oestreicher	—	9,7	—	81
"	"	20./X.	Riesling	—	10,3	—	80
"	Ober. Herrenberg	19./X.	Oestreicher	—	8,8	—	74
"	Herrenberg	26./X.	Oestreicher Nachlese	—	8,7	—	90
"	"	26./X.	Riesling Nachlese	—	11,1	—	93
"	"	13./X.	1/4 Riesl., 3/4 Oestr.	—	10,5	—	92
"	Steig	13./X.	"	—	10,8	—	81
"	"	17./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	8,2	10,4	85	97
"	"	24./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	8,8	8,5	78	98
"	Stadtgraben	8./X.	7/8 Oestr., 1/8 Riesl.	12,1	9,9	62	75
"	"	24./X.	—	—	9,5	—	86
"	Sackträger	4./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	—	9,1	—	93
"	"	8./X.	2/3 Oestr., 1/3 Riesl.	9,7	10,5	79	89
"	"	24./X.	—	—	9,1	—	87
"	"	11./X.	Oestr., etwas Riesling	—	10,3	—	91
"	"	13./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	—	11,1	—	93
"	"	14./X.	1/4 Riesl., 3/4 Oestr.	—	10,7	—	96
"	"	17./X.	Oestreicher	—	10,1	—	97
"	"	26./X.	3/5 Ries., 2/5 Oe. Nachlese	—	9,0	—	97
"	"	14./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	—	9,0	—	92
"	"	21./X.	—	8,9	9,2	80	84
"	Goldberg oben	21./X.	Oestreicher	—	8,4	—	86
"	"	21./X.	1/8 Riesl., 7/8 Oestr.	—	10,5	—	88
"	Goldberg	11./X.	Oestreicher	—	9,5	—	96
"	"	12./X.	"	—	8,4	—	96
"	"	19./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	—	9,4	—	94
"	"	21./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	—	11,0	—	96
"	"	24./X.	"	—	9,8	—	109
"	Reisekahr	19./X.	3/4 Riesl., 1/4 Oestr.	7,2	9,8	86	101
"	"	23./X.	"	7,2	7,5	86	99

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. Prof. Koch. *Jahrgang 1896 u. 18*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille 1896	Säure pro Mille 1897	G Oe 1896
63	Oppenheim-Dienheim, Berglagen	Kugel	3./X.	$^1/_3$ Riesl., $^2/_3$ Oestr.	—	10,2	–
64	„	„	12./X.	Oestreicher	9,7	10,0	7
65	„	Kreuz	17./X.	$^1/_3$ Riesl., $^2/_3$ Oestr.	—	8,7	–
66	„	„	19./X.	$^1/_2$ Riesl., $^1/_2$ Oestr.	8,7	10,6	8
67	„	„	22./X.	—	—	7,8	–
68	„	„	24./X.	Oestreicher	—	8,5	–
69	„	„	25./X.	Riesling	—	10,3	–
70	„	Krötenbrunnen	4./X.	$^1/_3$ Riesl., $^2/_3$ Oestr.	—	8,5	–
71	„	„	13./X.	$^1/_2$ Riesl., $^1/_2$ Oestr.	9,9	9,9	8
72	„	„	14./X.	$^1/_3$ Riesl., $^2/_3$ Oestr.	7,6	8,9	7
73	„	„	14./X.	Oestreicher	—	10,4	–
74	„	„	17./X.	$^1/_3$ Riesl., $^2/_3$ Oestr.	—	9,5	–
75	„	„	17./X.	$^1/_2$ Oestr., $^1/_2$ Riesl.	—	9,0	–
76	„	„	19./X.	$^1/_2$ Riesl., $^1/_2$ Oestr.	8,8	10,2	8
77	„	Daubhaus	12./X.	$^1/_2$ Rul. u. Traminer $^1/_2$ Riesl. und Oestr.	—	10,0	–
78	„	„	16./X.	Oestreicher	—	10,2	–
79	„	Guldenmorgen	5./X.	$^7/_8$ Oestr., $^1/_8$ Riesl.	8,7	8,7	7
80	„	„	12./X.	$^1/_5$ Riesl., $^4/_5$ Oestr.,	—	10,0	–
81	„	Langweg	12./X.	Oestreicher	9,6	10,4	6
82	„	„	13./X.	„	—	12,9	–
83	„	„	18./X.	„	—	11,9	–
84	„	„	21./X.	$^1/_5$ Riesl., $^4/_5$ Oestr.	8,0	8,3	7
85	„	„	22./X.	Oestreicher	—	15,0	–
86	„	Neuweg	17./X.	„	—	9,4	–
87	„	Ebenbreit	17./X.	„	10,9	9,9	6
88	„	„	20./X.	Oestreicher u. Riesling	—	8,8	–
89	„	„	22./X.	Mehr als $^1/_2$ Riesl., Rest Oestr.	8,3	8,7	8

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. Prof. Koch. *Jahrgang 1896 u. 1897.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille		Grade Oechsle	
					1896	1897	1896	1897
90	Oppenheim-Dienheim, Berglagen	Bank	13./X.	Oestreicher	8,6	9,1	70	89
91	„	„	21./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	—	9,7	—	88
92	„	„	21./X.	„	—	9,5	—	85
93	„	Zwölfmorgen	20./X.	2/3 Oestr., 1/3 Riesl.	—	8,4	—	82
94	„	Falkenberg	15./X.	Oestreicher	—	10,9	—	77
95	„	„	17./X.	—	—	10,2	—	90
96	„	Buckel	14./X.	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	10,5	10,5	79	85
97	„	Eselspfad	15./X.	1/4 Riesl., 3/4 Oestr.	9,2	9,9	80	87
98	„	„	18./X.	Oestreicher	—	11,8	—	84
99	„	Kandelweg	10./X.	„	—	9,3	—	80
100	„	„	20./X.	„	12,2	10,8	63	82
101	„	„	22./X.	„	—	8,5	—	95
102	„	„	25./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	11,1	11,0	77	90
103	„	Sohlbrunnen	11./X.	Oestreicher	—	9,3	—	86
104	„	„	11./X.	„	—	9,7	—	80
105	„	Hahle	11./X.	„	—	12,6	—	74
106	„	Tafelstein	20./X.	„	10,4	8,2	74	86
107	„	„	25./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	9,8	7,9	74	92
108	„	Moder	17./X.	Oestreicher	—	9,0	—	95
109	„	Geierscheiss	8./X.	„	—	11,0	—	84
110	„	Silsbrunnen	20./X.	„	—	11,9	—	75
111	„	Mittelweg	25./X.	„	—	12,7	—	72
112	„	„	19./X.	„	13,3	10,7	63	74
113	„	Gumben	12./X.	„	—	9,3	—	87
114	„	„	17./X.	1/4 Riesl., 3/4 Oestr.	—	10,8	—	91
115	„	Rosswiese unten	—	Oe. mit sehr wenig Ries.	10,3	10,1	71	82
116	„	„ oben	—	1/3 Riesl., 2/3 Oestr.	11,2	10,7	77	92
117	Nierstein	Heiligebaum	—	Riesling	—	10,1	—	80
118	„	Rohr (Auflangen)	25./X.	Oestreicher	—	9,9	—	89

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. **Prof. Koch.** ***Jahrgang 1896 u. 18***

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille 1896	Säure pro Mille 1897	(O
119	Nierstein	Rohr (Auflangen)	25./X.	Oestreicher	—	8,5	-
120	"	Orbel	17./X.	"	—	7,8	-
121	"	"	21./X.	"	—	9,6	-
122	"	"	25./X.	"	—	8,5	-
123	"	"	28./X.	Oestr. und Riesl.	—	7,5	-
124	"	Streng	20./X.	1/2 Riesl., 1/2 Oestr.	—	7,6	-
125	"	"	21./X.	Oestreicher	—	8,5	-
126	"	Foggenberg	—	"	—	9,4	-
127	"	Fuchsloch	—	Riesling	—	10,1	-
128	"	Oberes Thal	—	Oestreicher	—	9,4	-
129	"	Schmitt	—	"	—	9,4	-
130	"	Gute Schmitt	—	"	—	11,2	-
131	"	Kelterbaum	—	Englerths Rebe	—	16,0	-
132	"	Kirschblatt	—	Oestr. und Riesl.	—	9,4	-
133	"	Galgenberg	—	Oestreicher	—	9,8	-
134	Nackenheim	Rothenberg	—	Oestreicher, 2. Auslese	—	10,2	-
135	"	"	—	Oestr. faul, Nachlese	—	9,6	-
136	"	"	—	Riesling faul	—	10,5	-
137	"	"	—	Riesling grün	—	10,0	-
138	"	"	—	Oestreicher Auslese	—	10,1	-
139	"	"	—	Oestr. und Riesling	—	9,7	-
140	"	Weiersborn	—	Oestr. und Riesling	—	9,0	-
141	Schwabsburg	Ebersberg	—	Oestreicher	—	9,7	-
142	"	—	—	Portugieser	—	13,1	-
143	"	Ebersberg Kaileck	—	Oestreicher	—	7,0	-
144	"	Griebelsloch	—	Portugieser	—	9,1	-
145	"	Federberg	—	Oestreicher	—	7,5	-
146	"	Berg	—	"	—	7,7	-
147	"	Wartthurm	—	"	—	10,3	-
148	"	Leimen	—	Riesling	—	15,6	-

Weinbaubezirk: Rheinhessen.

Moste. Prof. Koch. ***Jahrgang 1896 u. 1897.***

	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese 1897	Traubensorte	Säure pro Mille 1896	Säure pro Mille 1897	Grade Oechsle 1896	Grade Oechsle 1897
9	Schwabsburg	Leimen	Oct.	Riesling	—	11,4	—	74
0	„	Kupferberg	„	Oestreicher	—	10,0	—	63
1	„	Domthal	„	„	—	10,1	—	79
2	„	„	„	„	—	8,0	—	95
3	„	„	„	„	—	11,6	—	78
4	„	Orbel	„	„	—	7,9	—	101
5	Guntersblum	Sand	„	Oestreicher	—	10,0	—	75
6	„	Vogelsgärten	„	Riesling	—	11,4	—	90
7	„	—	„	Oestreicher	—	11,0	—	77
8	„	Bornpfad	„	Grobriesl. u. Riesling	—	16,0	—	78
9	Ludwigshöhe	—	„	Oestreicher	—	11,3	—	72
0	Waldülversheim	Schwarzstück	„	—	—	12,2	—	76
1	Farrenberg	—	„	Oestreicher	—	12,2	—	74
2	Zwingenberg	—	„	—	—	13,5	—	77
3	Walheimerhof	—	„	Oestreicher	—	12,2	—	65
4	Dalheim	—	„	—	—	10,5	—	69
5	„	—	„	—	—	13,4	—	63
6	Dolgesheim	—	„	—	—	12,6	—	55
7	„	—	„	—	—	10,5	—	66
8	Weinolsheim	—	„	—	—	11,3	—	68
9	Dexheim	—	„	—	—	12,0	—	57
0	Gau-Odernheim	—	„	—	—	10,4	—	60
1	Hillesheim	—	„	—	—	11,9	—	72
2	„	—	„	—	—	12,5	—	57
3	Harxheim	—	„	—	—	10.0	—	97
4	Sörgenloch	—	„	—	—	9,0	—	74
5	„	—	„	—	—	7,9	—	77
6	Lörzweiler	Hohberg	„	—	—	9,4	—	73
7	„	—	„	—	—	8,6	—	64
8	„	—	„	—	—	9,4	—	65

Weinbaubezirk:
(Dr.

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Schädlinge oder Krankheiten d. Reben u. die dagegen angewendeten Mittel	Art der vorhandenen Fäule	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle
1	Alsbach	Geyersberg	Kies, Kalk	13./X.	Oest., Riesl., Traminer		0	1,0690
2	Auerbach	Schlossberg	Löss	12./X.	Oesterreicher		Edelfäule wenig	1,0552
3	„	Rottberg	Stein	„	Riesling			1,0608
4	„	Schlossberg	Löss	„	Oesterreicher		Edel- und Sauerfäule	1,0702
5	„	Rottberg	Stein	„	Riesling		0	1,0600
6	„	Landskron	Löss, Lehm	„	Oesterreicher		0	1,0710
7	„	Eichenpöhl	Sand	„	„		0	1,0725
8	„	Schien	Löss, Lehm	„	„		0	1,0800
9	„	Im Friesenberg	Stein	„	„		0	1,0780
10	„	Köhlersberg	Kies, Lehm, Stein	„	Oest., Riesl.	Peronospora vit. d. Bar. Kupfervitriol.	0	1,0853
11	„	Hofgut Fürstenlager	Löss, Lehm	„	Oe., Tr., Burg., Veltliner		0	1,0698
12	„	Auerbacher Köhlersberg	Kies, Lehm, Stein	„	Oest., Riesl.		0	1,1100
13	„	Auerbacher Rottberg	Stein	„	Riesling		0	1,0760
14	Bensheim	Krähenberg	Kies	„	Oest., Riesl.		0	1,0760
15	„	Hemsberg	Löss	26./X.	„		Edelfl. 1/3	1,0840
16	„	Hässler	„	„	„		„	1,0654
17	„	Gewann	„	„	„		„	1,0750
18	„	Palus	Kies, Sand	„	„		0	1,0693
19	„	Gemischte Lage	Kies, Stein	„	„		0	1,0720
20	„	Kirchberg	Stein	„	„		Edelfl. 1/3	1,0815
21	„	Kalkgasse, Meyer	Verw. Granit	„	2/3 Riesling, 1/3 Oesterr.		0	1,0800
22	Heppenheim	Weisser Rain	Löss	12./X.	Oesterreicher		Edelfäule wenig	1,0790
23	„	Bienengarten	„	„	„		0	1,0620
24	„	Im Schlossberg	Stein	„	Oest., Riesl.		0	1,0550
25	„	Im Eckweg	Lehm	„	Oesterreicher		0	1,0640
26	„	Steinkopf	Stein	„	Riesl., Oest.		0	1,0720
27	„	Weiser Rain	Löss	„	Oesterreicher		0	1,0596
28	„	Steinkopf	Stein	„	Riesling		Sauerfäule	1,0790
29	„	Im Hohenstock	Löss	„	Oesterreicher		0	1,0630
30	„	Im Käss	„	„	„		0	1,0730
31	„	Im Binzig	„	„	„		0	1,0523

Bergstrasse (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1897.

Polarisation 200 mm Rohr ° W.	Extract nach der Tabelle %	Nicht Zucker %	Zuckergewichts-analytisch %	Davon sind Dextrose %	Davon sind Lävulose %	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose %	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet %	Freie Weinsäure %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kalk CaO %	Borsäure qualitativ
—7,04	18,14	3,48	14,66	7,23	7,43	1,0277	1,2900	0,0610	0,3550	0,0246	0,0385	0,0126	0,0113	Spuren
—5,60	14,49	3,70	10,79	5,39	5,40	1,0019	1,2000	—	0,2732	0,0118	0,0401	0,0112	0,0152	„
—7,03	15,97	2,65	13,32	6,56	6,76	1,0305	1,1405	0,0230	0,2819	0,0129	0,0421	0,0121	0,0161	„
—6,91	18,45	3,01	15,44	7,71	7,73	1,0026	1,0050	0,0340	0,3191	0,0130	0,0439	0,0110	0,0156	„
—6,80	15,76	2,98	12,78	6,34	6,44	1,0158	1,3500	—	0,2909	0,0138	0,0441	0,0120	0,0168	„
—7,61	18,66	2,96	15,70	7,86	7,84	0,9975	1,1100	0	0,3324	0,0142	0,0510	0,0129	0,0142	„
—7,80	19,06	3,90	15,16	7,57	7,59	1,0026	0,8700	0,0213	0,3291	0,0151	0,0529	0,0131	0,0143	„
—7,99	21,05	3,61	17,44	8,70	8,74	1,0046	1,0800	0	0,3281	0,0126	0,0540	0,0100	0,0162	„
—6,62	20,52	3,62	16,90	8,49	8,41	0,9906	1,0500	0,0160	0,3710	0,0204	0,0369	0,0169	0,0152	„
—8,10	22,46	3,28	19,18	9,58	9,60	1,0021	0,8250	0	0,3512	0,0210	0,0491	0,0120	0,0172	„
—6,90	18,35	3,17	15,18	7,49	7,69	1,0267	1,1620	0	0,3760	0,0190	0,0330	0,0117	0,0194	„
—12,12	29,02	5,07	23,95	11,94	12,01	1,0059	0,8700	0,0360	0,3639	0,0170	0,0490	0,0128	0,0178	„
—7,30	19,99	3,99	16,00	7,99	8,05	1,0075	1,0500	0,0234	0,3018	0,0165	0,0391	0,0121	0,0164	„
—7,42	19,99	3,07	16,92	8,44	8,48	1,0047	1,0350	—	0,3412	0,0180	0,0510	0,0120	0,0129	„
—9,24	22,11	4,87	17,24	8,60	8,64	1,0046	1,0350	0	0,4130	0,0144	0,0390	0,0118	0,0174	„
—6,47	16,66	3,34	13,32	6,59	6,73	1,0212	1,1250	—	0,4298	0,0172	0,0410	0,0116	0,0164	„
—7,68	19,72	3,44	16,28	8,09	8,19	1,0124	0,9370	0	0,4750	0,0143	0,0401	0,0117	0,0165	„
—6,48	18,22	3,50	14,72	7,32	7,40	1,0109	1,0800	0	0,4080	0,0225	0,0357	0,0169	0,0189	„
—7,61	18,93	4,27	14,66	7,31	7,35	1,0055	1,1020	—	0,3921	0,0195	0,0531	0,0158	0,0175	„
—9,00	21,45	4,53	16,92	8,41	8,51	1,0119	1,1850	0	0,3230	0,0153	0,0537	0,0129	0,0127	„
—8,02	21,05	4,13	16,92	8,45	8,47	1,0024	1,0500	0	0,3960	0,0146	0,0390	0,0116	0,0121	„
—8,20	20,78	3,18	17,60	8,75	8,85	1,0114	1,1620	0	0,4470	0,0212	0,0369	0,0211	0,0169	„
—6,72	16,29	2,97	13,32	6,58	6,74	1,0243	1,2450	0,1075	0,3470	0,0164	0,0390	0,0189	0,0156	„
—5,60	14,44	2,56	11,88	5,92	5,96	1,0068	1,2450	0,0450	0,3940	0,0159	0,0423	0,0111	0,0210	„
—7,10	16,82	1,66	15,16	7,49	7,67	1,0240	1,1250	0,0375	0,3330	0,0206	0,0376	0,0170	0,0133	„
—7,30	18,93	3,75	15,18	7,58	7,60	1,0026	0,9750	0	0,3560	0,0122	0,0357	0,0199	0,0144	„
—6,50	15,66	1,48	14,18	7,07	7,11	1,0057	1,3050	0	0,3220	0,0122	0,0521	0,0174	0,0149	„
—8,18	20,78	4,03	16,75	8,35	8,40	1,0060	1,0400	0,1050	0,2860	0,0212	0,0395	0,0170	0,0157	„
—6,47	16,55	3,43	13,12	6,52	6,60	1,0123	1,0200	0,0301	0,3210	0,0162	0,0410	0,0165	0,0160	„
—7,50	19,19	3,75	15,44	7,70	7,74	1,0052	1,3200	0,0292	0,3090	0,0145	0,0420	0,0176	0,0149	„
—5,20	13,74	2,77	10,97	5,45	5,52	1,0128	1,2750	0	0,2905	0,0123	0,0384	0,0133	0,0142	„

Weinbaubezirk:
(Dr.

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Schädlinge oder Krankheiten d. Reben u. die dagegen angewendeten Mittel	Art der vorhandenen Fäule	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle
32	Heppenheim	Kirschenecke	Löss, Kies	12./X.	Oest., Riesl.	Peronospora vit. d. Bar. Kupfervitriol	0	1,0650
33	„	An der Kappel	Löss	„	Oesterreicher		0	1,0570
34	„	Im Maiberg	Löss	„	„		0	1,0600
35	Jugenheim	Galgenhügel an der Bein	Sand	„	„		0	1,0698
36	„	„	„	„	Oest., Riesl.		0	1,0715
37	„	Schloss Heiligenberg	Kies, Letten	„	Burg., Limbg., St. Laurent, Portugieser		0	1,0785
38	„	„	„	„	Riesl., Oest., Ruländer, Traminer		0	1,0820
39	Seeheim	Hauböhl	Löss	7./X.	Oesterreicher		Sauerfäule ausgelesen	1,0794
40	„	Heikel	„	„	„		„	1,0720
41	„	Hofgut Fürstenlager In der Rossbach	Löss, Lehm	„	Oest., Tram., Burgunder, Veltliner		0	1,0778
42	Schönberg	Im Krätzert	Leichter Lehm mit Kies u. Lössboden	12./X.	Gem. Satz		0	1,0779
43	Zwingenberg	Steingeröll	Löss	17./X.	Oest., Riesl		0	1,0590
44	„	Grübel	„	12./X.	Oesterreicher		0	1,0620
45	„	Braunert	Lehm, Kies	„	„		0	1,0790
46	„	Asporn	Löss	„	Oest., Riesl., Trollinger		0	1,0665
47	„	Braunert	Lehm, Kies	„	Oesterreicher		0	1,0770
48	„	Wallrath	Kies, Löss	„	Oest., Riesl., Traminer		0	1,0750
					Maxima:		—	1,1100
					Minima:		—	1,0523

Bergstrasse (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1897.

Polarisation 200 mm Rohr 0 W.	Extract nach der Tabelle	Nicht Zucker	Zucker gewichtsanalytisch	Davon sind		Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet	Freie Weinsäure	Mineralbestandtheile	Schwefelsäure $S O^3$	Phosphorsäure $P^2 O^5$	Magnesia Mg O	Kalk Ca O	Borsäure qualitativ
				Dextrose	Lävulose									
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
														Spuren
—6,50	17,08	3,34	13,74	6,88	6,86	0,9979	1,2000	0,0401	0,2890	0,0219	0,0510	0,0134	0,0144	„
—5,81	14,97	3,83	11,14	5,59	5,55	0,9928	1,2550	0,0191	0,3080	0,0198	0,0480	0,0128	0,0152	„
—5,88	15,76	2,02	13,74	6,85	6,89	1,0058	1,3200	0,0528	0,2970	0,0151	0,0383	0,0118	0,0168	„
—6,91	18,35	3,47	14,88	7,42	7,46	1,0054	1,1250	0,0750	0,3620	0,0144	0,0414	0,0157	0,0180	„
—7,28	18,80	3,64	15,16	7,54	7,62	1,0106	1,1250	0	0,2470	0,0189	0,0384	0,0135	0,0121	„
—8,01	20,65	3,41	17,24	8,60	8,64	1,0047	1,0950	0,1012	0,2900	0,0157	0,0390	0,0120	0,0119	„
—8,21	21,58	3,98	17,60	8,75	8.85	1,0114	1,3050	0,1102	0,2180	0,0221	0,0312	0,0118	0,0179	„
—7,99	20,89	3,94	16,95	8,46	8,49	1,0035	1,0120	0,1167	0,3552	0,0180	0,0324	0,0112	0,0210	„
—7,31	18,93	3,23	15,70	7,80	7,90	1,0128	0,9900	0,0341	0,3720	0,0136	0,0408	0,0174	0,0168	„
—7,52	20,47	3,55	16,92	8,43	8,49	1,0071	1,2100	0,0221	0,3510	0,0210	0,0411	0,0112	0,0178	„
—9,5	20,49	2,89	17,60	8,70	8,90	1,0230	1,1900	0,0255	0,3270	0,0192	0,0361	0,0115	0,0160	„
—7,02	15,50	3,62	11,88	5,96	5,92	0,9933	1,6090	0,2160	0,2389	0,0182	0,0340	0,0120	0,0150	„
—6,48	16,29	2,97	13,32	6,61	6,71	1,0151	1,1620	0,1050	0,2290	0,0103	0,0312	0,0169	0,0189	„
—7,98	20,78	4,50	16,28	8,09	8,19	1,0124	1,1100	0,0640	0,3260	0,0160	0,0324	0,0150	0,0170	„
—7,44	17,48	3,30	14,18	7,04	7,14	1,0142	0,8000	0	0,3550	0,0159	0,0357	0,0174	0,0140	„
—7,42	20,25	3,97	16,28	8,10	8,18	1,0090	1,0950	0,0550	0,3340	0,0170	0,0326	0,0158	0,0175	„
—7,23	19,72	3,44	16,28	8,16	8,12	0,9951	0,9750	0,0254	0,3080	0,0190	0,0390	0,0129	0,0127	„
—12,12	29,02	5,07	23,95	11,94	12,01	1,0305	1,6090	0,2160	0,4750	0,0246	0,0540	0,0211	0,0210	Sp.
—5,20	13,74	1,48	10,79	5,39	5,40	0,9906	0,8000	0	0,2180	0,0103	0,0312	0,0100	0,0113	„

Weinbaubezirk:
(Dr.

A. Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Schädlinge od. Krankheiten der Reben und die dagegen angewendeten Mittel	Art der vorhandenen Fäule	Specifisches Gewicht des filtrirten Mostes bei 15° C. Grade Oechsle
1	Gross-Umstadt	Stachelberg	Löss	26/X.	Oest., 3/4 Riesl.	Peronospora vit. d. Bar. Kupfervitriol.	0	1,0684
2	"	"	"	"	"		0	1,0674
3	"	Neuberg	Kies	"	Oesterreicher		0	1,0510
4	"	"	"	"	"		0	1,0497
5	"	Auf der Platte	Lehm, Kies	25/X.	Riesling		0	1,0534
6	"	Im Ziegelwald	Löss	26/X.	Oesterreicher		0	1,0652
7	"	Steinkrück	Stein	"	Gemischter Satz		0	1,0855
8	"	"	"	"	"		0	1,0851
9	"	Sandhecke	Kies	"	Oesterreicher		0	1,0520
10	"	Im Klingel	Letten	"	Gemischter Satz		0	1,0683
11	Heubach	Am Raibacher Weg	"	"	Oe., Riesl., Gutedel		wenig	1,0710
12	"	Rothe Aecker	Kies	"	Oest., Riesl.		0	1,0554
13	"	"	Kies, Lehm	"	Riesl., Oest.		0	1,0570
14	"	"	Letten, Kies	"	Oest., Riesl.		0	1,0496
15	"	"	"	"	"		0	1,0795
16	Klein-Umstadt	Stachelberg	Kies, Letten	"	Riesl., Oe., Gutedel		0	1,0590
17	"	Seidenberg	"	"	Riesl., Gutedel, Oe.		0	1,0613
18	"	Hönig	Löss, Lehm	"	Oe., Gutedel, Riesl.		0	1.0492
19	"	Hönig Neuberg	"	"	"		0	1,0560
20	"	Neuberg	Kies	"	"		0	1,0579
21	"	Stachelberg	"	"	Oest., Riesl.		0	1,0490
							Maxima:	1,0855
							Minima:	1,0490

Weinbaubezirk:

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Schädlinge	Fäule	Spec. Gewicht
1	Büdingen	Pfefferwald	Verwitterter rother Sandstein mit wenig Thon	12/X.	Sylvaner, Riesling	Peronospora vit. d. Bar. Kupfervitriol.	0	1,0590
2	"	"	"	"	"		0	1,0415

Odenwald (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1897.

Polarisation 200 mm Rohr 0 W.	Extract nach der Tabelle %	Nicht Zucker %	Zucker gewichtsanalytisch %	Davon sind Dextrose %	Lävulose %	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose %	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet %	Freie Weinsäure %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kalk CaO %	Borsäure qualitativ.
— 7,02	17,98	3,80	14,18	7,06	7,12	1,0085	1,0050	0,0501	0,3800	0,0153	0,0356	0,0121	0,0126	Spur.
— 7,00	17,71	3,05	14,66	7,35	7,31	0,9946	1,0200	0,0491	0,3850	0,0163	0,0366	0,0119	0,0140	„
— 5,10	13,39	3,17	10,22	4,73	5,49	1,1607	1,1400	0	0,5360	0,0146	0,0319	0,0116	0,0130	„
— 5,88	13,05	2,68	10,37	4,91	5,66	1,1527	1,1400	0	0,5340	0,0156	0,0410	0,0115	0,0129	„
— 6,25	14,02	3,48	10,54	5,24	5,30	1,0114	1,1850	0,1010	0,2760	0,0149	0,0357	0,0131	0,0120	„
— 7,80	17,13	3,39	13,74	6,73	7,01	1,0416	1,0450	0,0450	0,2760	0,0151	0,0337	0,0118	0,0130	„
— 8,10	22,52	4,20	18,32	9,14	9,18	1,0044	0,9300	0	0,3740	0,0184	0,0387	0,0082	0,0240	„
— 8,00	22,41	4,81	17,60	8,77	8,83	1,0068	0,9450	0	0,4020	0,0200	0,0311	0,0116	0,0154	„
— 4,95	13,66	2,66	11,00	5,40	5,60	1,0370	1,3050	0,0430	0,2860	0,0210	0,0340	0,0105	0,0140	„
— 7,07	17,95	2,77	15,18	7,53	7,65	1,0159	1,0350	0,0290	0,3740	0,0190	0,0330	0,0115	0,0136	„
— 7,61	18,66	4,00	14,66	7,28	7,38	1,0137	1,3650	0,0120	0,4640	0,0184	0,0396	0,0121	0,0184	„
— 5,60	14,55	3,15	11,40	5,65	5,75	1,0177	1,3350	0,0920	0,3300	0,0184	0,0308	0,0131	0,0153	„
— 6,30	14,97	2,75	12,22	6,10	6,12	1,0033	1,2300	0,0901	0,3400	0,0195	0,0305	0,0129	0,0160	„
— 5,46	13,03	2,69	10,34	5,16	5,18	1,0039	1,2300	0,0899	0,3420	0,0196	0,0310	0,0128	0,0170	„
— 10,38	20,92	1,99	18,93	9,45	9,48	1,0032	1,0050	0,0975	0,3450	0,0131	0,0446	0,0126	0,0168	„
— 6,70	15,50	2,56	12,94	6,46	6,48	1,0031	1,0200	0,0510	0,3400	0,0157	0,0295	0,0082	0,0135	„
— 7,07	16,10	4,50	11,60	5,78	5,82	1,0069	1,0350	0	0,3100	0,0161	0,0320	0,0091	0,0136	„
— 5,46	12,92	3,16	9,76	4,86	4,90	1,0082	0,8400	0	0,3400	0,0173	0,0390	0,0094	0,0121	„
— 5,79	14,71	3,31	11,40	5,68	5,72	1,0070	1,2000	0	0,3500	0,0176	0,0391	0,0110	0,0151	„
— 5,02	15,20	5,44	9,76	4,85	4,91	1,0124	1,2900	0	0,3500	0,0116	0,0395	0,0135	0,0121	„
— 5,46	12,87	2,15	10,72	5,34	5,38	1,0075	1,0050	0,0491	0,3240	0,0204	0,0573	0,0132	0,0120	„
— 10,38	22,82	5,44	18,93	9,45	9,48	1,1607	1,3650	0,1010	0,5360	0,0210	0,0573	0,0135	0,0240	Spur
— 4,95	12,87	1,99	9,76	4,73	4,90	0,9946	0,8400	0	0,2760	0,0116	0,0295	0,0082	0,0120	„

Oberhessen.

Polarisation 200 mm Rohr 0 W.	Extract nach der Tabelle %	Nicht Zucker %	Zucker gewichtsanalytisch %	Davon sind Dextrose %	Lävulose %	Auf 1 Theil Dextrose treffen Theile Lävulose %	Gesammt-Säuren als Weinsäure berechnet %	Freie Weinsäure %	Mineralbestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Magnesia MgO %	Kalk CaO %	Borsäure qualitativ.
— 6,72	15,50	2,18	13,32	6,64	6,68	1,0060	1,3420	0,0250	0,2400	0,0129	0,0312	0,0118	0,0135	Spur.
— 4,16	10,90	2,54	8,36	4.16	4,20	1,0096	1,3440	0,0230	0,3630	0,0102	0,0341	0,0118	0,0135	„

Weinbaubezirk: (Dr.

B. Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation ° W. 200 *mm*-Rohr	Alkohol *g* in 100 *cc*	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1	Auerbach	Rottberg	Stein	26./X.	Riesling	0,9970	±0	9,43	2,3604	0,6300
2	„	Schlossberg Kalkberg	Löss	„	Oesterr.	0,9977	— 0,5	6,79	2,2740	0,5180
3	„	Rottberg	Stein	„	Riesling	0.9971	— 0,3	8,67	2,4294	0,5475
4	„	Rottberg, Emmenthal	Stein, Löss	„	1/2 Riesling 1/2 Oesterr.	0,9976	±0	7,13	2,2192	0,6380
5	„	Rottberg	Stein	„	Riesling	0,9970	— 0,4	8,21	2,2308	0,7050
6	„	Margarethenberg	Lehm, Sand, Stein	„	Oesterr.	0,9954	±0	8,07	1,9376	0,5830
7	„	Rottberg	Stein	„	Riesling	0,9956	±0	6,78	1,9992	0,7200
8	Bensheim	Vetzersberg	„	„	Oe., Ries.	0,9980	— 0,2	7,80	2,4696	0,6250
9	„	„	„	„	„	0,9890	±0	8,21	1,8360	0,5830
10	„	Kirchberg	„	„	„	0.9960	— 0,2	6,14	2,2818	0,7330
11	„	In der Gewann	Löss	„	„	0,9970	±0	8,21	2,2832	0,6750
12	„	Hemsberg	„	„	„	0,9980	— 0,3	7,80	2,1624	0,6100
13	„	Hohberg	„	„	„	0,9988	±0	6,43	2,1820	0,6900
14	„	Hemsberg	„	„	„	0,9941	±0	7,94	1,9474	0,4950
15	Heppenheim	Bienengart.	Steiu, Kies	17./X.	„	0,9988	±0	6,86	2,3136	0,6380
16	„	Schlossberg	Stein	„	„	0.9978	±0	8,00	2,4272	0,6950
17	„	Bienengart.	Löss, Sand	„	„	0,9970	±0	9,14	2,3432	0,6600
18	„	Weiss. Rain	Löss	„	„	0,9960	±0	9,21	2,0788	0,7575
19	Seeheim	Hitzenberg, Heikel, Hauböhl	Löss, Sand	„	„	0,9960	±0	8,57	2,1088	0,6000
20	Zwingenberg	Steingeröll	Löss	„	„	0,9975	— 0,2	6,66	1,9568	0,6100
21	„	Im Krämer Insel, Alte Graben	Löss	„	„	0,9988	— 0,2	5 89	2,1200	0,7050
22	„	Im Wallrath Auf der Ebene	Sand, Löss	„	„	0,9949	— 0,3	8,07	2,1900	0,4950
					Maxima:	0,9988	— 0,5	9.43	2,4696	0,7575
					Minima:	0,9941	±0	5,89	1,8360	0.4950

Anmerkungen: Kunstdünger war bei keinem der Weine angewandt worden. Alle geprüften Weine

Weinbaubezirk:

1	Büdingen	Pfefferwald	Verwitterter rother Sandstein mit wenig Thon	17./X.	Sylvaner, Riesling	0,9970	±0	6,02	2,3070	1,0500

Bergstrasse (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1897.

Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin: Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Kalk CaO %	Magnesia MgO %	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest, säure- u. zuckerfrei %
0,5510	0,6987	7,41	0,0530	0,2212	0,0242	0,0361	0,0192	0,0114	9,37	1,6774
0,4118	0,6499	9,57	Spuren	0,2788	0,0269	0,0321	0,0140	0,0116	12,26	1,7560
0,5064	0,7892	9,10	0,0310	0,2100	0,0260	0,0345	0,0244	0,0135	8,64	1,8509
0,5442	0,6489	9,10	Spuren	0,2300	0,0214	0,0307	0,0244	0,0178	10,36	1,5812
0,6738	0,7067	8,61	„	0,2120	0,0116	0,0432	0,0288	0,0149	9,50	1,5258
0,5570	0,5800	7,32	„	0,2020	0,0171	0,0364	0,0178	0,0116	10,42	1,3546
0,6330	0,6402	9,44	„	0,2948	0,0227	0,0266	0,0104	0,0102	14,74	1,2792
0,5650	0,6746	8,65	„	0,2320	0,0185	0,0367	0,0110	0,0116	9,39	1,8446
0,5130	0,5857	7,13	„	0,2164	0,0184	0,0329	0,0165	0,0109	11,78	1,2530
0,6890	0,6397	10,42	0,0672	0,2840	0,0526	0,0425	0,0125	0,0106	12,44	1,4816
0,6423	0,6959	8,46	Spuren	0,2600	0,0357	0,0267	0,0178	0,0137	11,38	1,6082
0,5690	0,6357	8,15	0,0408	0,2090	0,0138	0,0323	0,0112	0,0101	9,66	1,5116
0,6030	0,5368	8,35	Spuren	0,2432	0,0278	0,0340	0,0126	0,0113	11,14	1,4920
0,4435	0,5657	7,08	„	0,2038	0,0233	0,0230	0,0214	0,0116	10,46	1,4524
0,5570	0,5691	8,29	„	0,2788	0,0285	0,0335	0,0128	0,0100	12,05	1,6756
0,6048	0,7098	8,87	„	0,2196	0,0260	0,0251	0,0110	0,0102	9,04	1,7322
0,5990	0,6802	7,44	„	0,3704	0,0385	0,0426	0,0188	0,0106	15,80	1,6832
0,6962	0,7457	8,09	„	0,2576	0,0324	0,0246	0,0136	0,0159	12,39	1,3213
0,5525	0,6966	8,13	„	0,3824	0,0169	0,0376	0,0143	0,0117	18,08	1,5088
0,5800	0,5820	8,74	0,0214	0,2000	0,0201	0,0200	0,0226	0,0167	10,22	1,3254
0,6558	0,4890	8,30	Spuren	0,2656	0,0185	0,0446	0,0138	0,0180	12,53	1,4150
0,3965	0,8394	10,40	„	0,1896	0,0352	0,0279	0,0216	0,0124	8,64	1,6950
0,6962	0,8394	10,42	0,0672	0,3824	0,0526	0,0446	0,0288	0,0180	18,08	1,8509
0,3965	0,4890	7,08	Spuren	0,1896	0,0116	0,0200	0,0104	0,0100	8,64	1,2530

Reben waren gegen Peronospora mit Kupfervitriol geschützt. Alle auf Borsäure enthielten Spuren.

Oberhessen.

Nicht flüchtige Säuren %	Glycerin %	Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker %	Mineralbestandtheile %	SO_3 %	P_2O_5 %	CaO %	MgO %	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest %
0,9901	0,7777	12,91	0,1	0,2200	0,0298	0,0522	0,0222	0,0148	9,54	1,1570

Weinbaubezirk:
(Dr.

B. Weine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Specifisches Gewicht des Weines bei 15° C.	Polarisation ° W. 200 mm-Rohr	Alkohol g in 100 cc	Extract %	Freie Säuren als Weinsäure berechnet %
1	Gross-Umstadt	Stachelberg	Kies, Letten	26./X.	Oe., R., Gutedel	0,9976	±0	7,60	1,8832	0,4350
2	"	Verschied. Lagen	"	"	Oe., Ries.	0,9978	— 0,1	8,07	2,0932	0,4350
3	"	Herrnberg	"	"	Oe., Tram.	0,9968	±0	8,36	2,4572	0,7200
4	"	"	"	"	"	0,9916	±0	10,23	2,2556	0,6300
5	"	Steinkrück	Stein	"	"	0,9978	— 0,1	6,93	2,0484	0,5475
6	"	Neuberg	Kies	"	"	0,9944	±0	7,80	2,2544	0,5700
7	"	Ziegelwald	Letten	"	"	0,9938	±0	8,86	2,4484	0,4800
8	"	Verschied. Lagen	Kies, Lett.	"	Oe., Ries.	0,9970	±0	8,36	2,2300	0,4350
9	"	Steinkrück	Stein	"	Oe., Tram.	0,9980	±0	7,47	2,2224	0,5700
10	"	Ziegelwald	Letten	"	"	0,9980	±0	9,07	2,2808	0,5400
11	"	Verschied. Lagen	Kies, Lett.	"	Oe., Ries.	0,9945	— 0,07	10,69	2,3784	0,5700
12	"	Steinkrück	Stein	"	Oe., Tram.	0,9980	±0	7,27	2,6276	0,8550
13	"	"	"	"	"	0,9930	±0	9,07	1,9360	0,5700
14	"	Verschied. Lagen	Kies, Lett	"	Oe., Ries.	0,9964	±0	7,53	2,1640	0,7300
15	Heubach	Am Raibacher Weg	Lehm, Letten	"	Oesterr., Portugies.	0,9960	±0	9,00	1,9808	0,4350
16	"	Rothe Aecker	Kies	"	Oe., Ries.	0,9985	±0	9,91	2,1976	0,7200
17	"	Auf der Eich	Kies, Sand	"	Oesterr.	0,9935	±0	9,92	1,7784	0,7000
18	"	"	Sand, Lett., Kies	"	"	0,9978	±0	9,07	2,0160	0,5400
19	"	Hardtberg	Sand	"	Oest., Gutedel	0,9926	±0	8,93	2,1720	0,4800
20	"	Auf der Eich	Sandbod.	"	Oesterr.	0,9948	±0	8,07	2,2396	0,5550
21	Klein-Umstadt	Stachelberg	Kies, Lett.	"	Oe., R., Gutedel	0,9935	±0	8,29	1,8696	0,5850
					Maxima:	0,9985	— 0,1	10,69	2,6276	0,8550
					Minima:	0,9916	±0	7,27	1,7784	0,4350

Anmerkung: Kunstdünger war bei keinem der Weine angewandt worden. Alle Reben waren gegen Peronospora mit Kupfervitriol geschützt. Alle auf Borsäure geprüften Weine enthielten Spuren und No. 15 war mit Superphosphat gedüngt.

Odenwald (Hessen).

H. Weller.)

Jahrgang 1897.

Nicht flüchtige Säuren als Weinsäure berechnet %	Glycerin %	Glycerin Verhältniss zu 100 Alkohol	Zucker gewichts-analytisch %	Mineral-bestandtheile %	Schwefelsäure SO_3 %	Phosphorsäure P_2O_5 %	Kalk CaO %	Magnesia MgO %	Auf 100 Extract Mineralstoffe	Extractrest, säure- u. zuckerfrei %
0,3570	0,6813	8,96	Spuren	0,2072	0,0424	0,0378	0,0089	0,0134	11,00	1,4482
0,3660	0,6423	7,96	„	0,2392	0,0250	0,0412	0,0092	0,0103	11,43	1,6582
0,6390	0,6435	7,70	„	0,3592	0,0282	0,0437	0,0121	0,0105	14,62	1,7372
0,5270	0,7561	7,39	„	0,2256	0,0381	0,0412	0,0080	0,0129	10,00	1,6256
0,4665	0,6402	9,24	„	0,2724	0,0428	0,0317	0,0087	0,0106	13,30	1,5009
0,5400	0,5273	6,76	„	0,2072	0,0271	0,0356	0,0103	0,0136	9,19	1,6844
0,4050	0,7406	8,36	„	0,3978	0,0179	0,0417	0,0103	0,0122	16,25	1,9684
0,3653	0,7386	8,83	„	0,2384	0,0357	0,0386	0,0120	0,0105	10,69	1,7950
0,4890	0,6157	8,24	„	0,2677	0,0175	0,0404	0,0127	0,0110	12,02	1,6524
0,4620	0,6997	7,71	„	0,2280	0,0180	0,0297	0,0170	0,0134	9,99	1,7408
0,4920	0,7983	7,47	„	0,3768	0,0224	0,0282	0,0121	0,0109	15,84	1,8084
0,7740	0,6082	8,38	„	0,3404	0,0260	0,0414	0,0242	0,0119	12,95	1,7726
0,5130	0,7882	8,68	„	0,2288	0,0513	0,0487	0,0171	0,0106	11,82	1,3660
0,6460	0,7364	9,78	„	0,2476	0,0620	0,0330	0,0107	0,0118	11,44	1,4340
0,3560	0,6901	7,67	„	0,2476	0,0188	0,0341	0,0086	0,0090	12,50	1,5458
0,6450	0,7882	7,95	„	0,2356	0,0250	0,0361	0,0111	0,0129	10,72	1,4776
0,6190	0,7002	7,06	„	0,2000	0,0357	0,0376	0,0141	0,0108	11,25	1,0784
0,4710	0,7842	8,65	„	0,2040	0,0205	0,0500	0,0120	0,0114	10,12	1,4760
0,4200	0,7646	8,56	„	0,2076	0,0196	0,0406	0,0102	0,0114	9,56	1,6920
0,4680	0,7416	9.19	„	0,2020	0,0252	0,0332	0,0082	0,0117	9,02	1,6846
0,5160	0,6290	7,59	„	0,2164	0,0234	0,0386	0,0088	0,0117	11,57	1,2846
0,7740	0,7983	9,78	Spuren	0,3978	0,0620	0,0500	0,0242	0,0136	16,25	1,9684
0,3560	0,5273	6,76	„	0,2000	0,0175	0,0282	0,0080	0,0090	9,02	1,0784

Weinbaubezirk: Mosel und Saar.
(Dr. Schnell.)

A. Moste. *Jahrgang 1897.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Tag der Lese	Mostgewicht (Grade Oechsle)	Zucker %	Gesammtsäure %
1	Olewig (Vorlese aus faulen Trauben)	Riesling und Kleinberger	7./X.	87	18,61	1,2000
2	"	"	8. X.	80	17,09	1,525
3	Langsur	Kleinberger	"	70	15,27	0,975
4	"	"	"	70	15,31	0,975
5	Nittel	"	"	60	12,33	1,2025
6	"	"	9./X.	70	14,59	1,2150
7	Nennig	"	"	70	15,01	1,1925
8	Palzem	"	Vorlese 2.-5/X.	70	14,44	1,125
9	"	"	"	68,5	14,12	1,205
10	"	"	11./X.	77	16,18	1,0325
11	"	"	Hauptlese 12./X.	68	13,97	1,155
12	Uerzig	Kleinberger und Riesling	"	61,5	13,38	1,335
13	Oberemmel	Riesling	"	86	18,86	1,050
14	Ralingen	Kleinberger	15./X.	54	11,63	1,155
15	Kesten	Riesling und Kleinberger	"	67	13,74	1,325
16	"	"	"	76	16,02	1,325
17	"	"	"	75	15,72	1,250
18	"	"	"	77	16,33	1,325
19	"	"	"	74	15,43	1,275
20	Conz (bei Trier)	"	17./X.	70	15,65	1,275
21	Olewig (bei Trier)	"	16./X.	80	17,65	1,050

23	Feyen (bei Trier)	Riesling und Kleinberger	18./X.	72	15,26	1,125
24	Olewig (Neuberg)	„	„	89	19,32	1,100
25	Scharzhofberg	Riesling	19./X.	94	19,56	1,350
26	Bibelhausen	„	„	80	15,50	1,005
27	Wiltingen	„	„	76	15,48	1,050
28	Ockfen	„	„	82	17,39	1,160
29	Pisport	„	20./X.	101,5	21,90	1,1500
30	„	„	„	89	18,75	1,1250
31	Olewig (Thiergarten)	Riesling und Kleinberger	21./X.	79	16,53	1,100
32	Schoden	Riesling	„	88	20,26	1,050
33	Olewig (Thiergarten)	Riesling und Kleinberger	„	73	16,18	0,975
34	Pisport	Riesling	„	101	21,70	1,200
35	„	„	„	93,5	19,86	1,350
36	„	„	„	74,5	15,14	1,250
37	„	„	„	98	21,05	1,350
38	Rachtig	Riesling und Kleinberger	„	54	12,44	1,200
39	„	„	22./X.	81	17,29	1,1625
40	Osann	„	„	83	17,26	1,175
41	Longuich	„	23./X.	83	18,06	1,090
42	Leiwen	„	„	85	19,47	1,0125
43	„	„	„	66	13,68	0,825
44	Detzem	„	„	93	21,11	0,875
45	Osann	„	„	95	20,66	1,275
46	„	„	„	87,5	18,35	1,250
47	„	„	„	84	17,568	1,025
48	Wiltingen	Riesling	„	85	18,10	1,050
49	Mertesdorf	„	24./X.	90	20,04	0,885
50	Leiwen	Kleinberger	„	50	11,37	0,975
51	Canzem	Riesling	„	71	15,46	0,925

Weinbaubezirk: Mosel und Saar.

(Dr. Schnell).

A. Moste. *Jahrgang 1897.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Tag der Lese	Most-gewicht (Grade Oechsle)	Zucker %	Gesammt-säure %
52	Oberemmel	Riesling	24./X.	85	19,70	1,025
53	Zeltingen	„	„	84	18,91	1,125
54	„	„	„	86	19,47	0,975
55	Crettnach	„	„	82	18,62	1,125
56	Mehring	Riesling und Kleinberger	25./X.	78	17,50	1,125
57	Ockfen	Riesling	„	77,5	16,64	1,200
58	Thörnich	Riesling und Kleinberger	„	84	18,05	1,200
59	„	„	„	75	15,74	1,225
60	Coenen	Riesling	„	78	17,59	1,3125
61	Coenen (roth)	Frühburgunder	„	98	17,75	0,900
62	Osann	Riesling und Kleinberger	„	91,5	19,35	1,350
63	„	„	„	89	18,78	1,250
64	Rievenich	„	„	80	17,94	1,125
65	Pellingen	Kleinberger mit Riesling	„	65	13,72	1,260
66	Börsch	Riesling mit Kleinberger	26./X.	102	24,13	1,050
67	„	„	„	96	19,78	0,900
68	Mehring	„	„	92	19,77	1,000
69	Eitelsbach	Riesling	„	93	19,75	1,0875
70	Bernkastel	„	„	82	17,18	1,1825
71	„	„	„	76	15,55	1,295
72	Lieser	„	„	78	17,50	1,175

74	Lieser	Riesling	26./X.	73	15,46	1,225
75	Minheim	„	„	99	21,81	1,200
76	Dusemond	„	„	93	20,09	1,275
77	Brauneberg	„	„	93	20,35	1,200
78	Trittenheim	Riesling und Kleinberger	„	90	19,32	1,235
79	„	„	„	73	14,93	1,325
80	Leiwen	„	27./X.	83	17,50	1,125
81	Detzem	„	„	78	17,25	1,0125
82	„	„	„	85	17,04	1,050
83	Mertesdorf	Riesling	„	91	19,44	0,975
84	Bernkastel	„	„	85	17,16	1,025
85	„	„	„	87	18,317	1,000
86	Niedermennig	„	„	83	17,51	1,200
87	Ensch	Riesling u. viel Kleinberger	„	69	15,74	1,317
88	Casel	Riesling	28./X.	85	17,56	0,9375
89	Brauneberg	„	„	104	22,70	0,9225
90	Trittenheim	„	„	83	17,54	1,025
91	„	Riesling und Kleinberger	„	75	15,65	1,050
92	Zeltingen	Riesling	„	93	19,90	1,125
93	„	„	„	99	21,29	1,150
94	„	„	„	87	18,55	1,100
95	Brauneberg	„	29./X.	109	23,04	1,0275
96	Grünhaus	„	5./XI.	119	26,13	1,2225

Weinbaubezir

B. Weine.

(Als Jungweine nach dem 1. Abstich zwischen 1. I. und 1. VII 1898 untersucl

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Specifisches Gewicht	100 cc Extract	Unvergohr. Zucker.	
1	Ockfen	Reiner leichter Schiefer	Riesling	0,9977	2,8220	0,2604	0
2	Schoden	Reiner leichter Schiefer u. Kies	"	0,9959	2,6760	0,2716	0
3	Canzem	"	"	0,9980	3,1700	0,5020	0
4	Nittel	Kalkboden	Kleinberg	0,9981	2,1862	0,1316	0
5	"	"	"	0,9983	2,3920	0,1640	0
6	Wellen	"	"	0,9977	2,2554	0,1248	0
7	Casel	Schiefer	Riesling	0,9957	2,3800	0,0906	0
8	Schweich	"	Riesling mit etwas Kleinberg	0,9966	2,0340	0,1672	0
9	Börsch	"	"	0,9976	2,9390	0,4828	0
10	Mehring	"	"	0,9981	1,7650	0,1360	0
11	Leiwen	"	Riesling und Kleinberger gem.	0,9983	2,6876	0,1260	0
12	Trittenheim	"	"	0,9942	2,6472	0,3316	0
13	Neumagen	"	"	0,9936	2,3412	0,1275	0
14	"	"	"	0,9936	2,2114	0,1392	0
15	Wintrich	"	"	0,9936	2,4110	0,1395	0
16	Dhron	"	"	0,9948	2,4320	0,1532	0
17	Pisport	"	Riesling	0,9969	3,1516	0,1776	0
18	"	"	"	0,9960	3,0180	0,1620	0
19	Osann	"	"	0,9942	1,9700	0,2340	0
20	Kesten	"	"	0,9944	2,3342	0,2796	0
21	Monzel	"	"	0,9925	2,0926	0,2788	0
22	Bernkastel	"	"	0,9945	2,7144	0,1736	0
23	"	"	"	0,9962	1,9890	0,1452	0
24	"	"	"	0,9963	2,4920	0,1336	0
25	"	"	"	0,9945	2,2396	0,1076	0

sel und Saar.

nell.)

Jahrgang 1897.

	Wein enthalten Gramme										Verhältniss Alkohol zu Glycerin
	Flüchtige Säure	Gesammt Weinsäure	Freie Weinsäure	Asche	Schwefelsäure SO_3	Phosphorsäure P_2O_5	Chlor	Stickstoff	Alkohol	Glycerin	100 zu
41	0,0864	0,2550	0	0,1990	0,0192	0,0298	—	—	7,80	0,6151	7,9
94	0,1188	0,3150	0,1075	0,1590	0,0096	0,0202	—	—	8,56	0,5991	7,0
55	0,0884	0,4358	0,0625	0,1850	0,0148	0,0325	—	—	9,27	0,8442	9,1
71	0,0312	0,4275	0,1864	0,1692	0,0133	0,0205	0,0212	—	6,02	0,7998	13,3
55	0,0264	0,4050	0,1933	0,1740	0,0080	0,0220	0,0283	—	6,40	0,7088	11,1
31	0,0264	0,3600	0,1088	0,1708	0,0055	0,0248	0,0283	—	6,47	0,7161	11,1
75	0,0764	0,4538	0,1763	0,1660	0,0378	0,0218	—	—	8,00	0,8455	10,5
18	0,0840	0,3450	0,0975	0,1470	0,0220	0,0247	—	—	6,59	0,7081	10,7
37	0,0492	0,4125	0 1800	0,1270	0,0086	0,0275	—	—	8,91	0,8854	9,9
40	0,0432	0,3263	0,1238	0,1200	0,0089	0,0416	—	—	8,14	0,8526	10,5
54	0,0504	0,2850	0	0,1872	0.0141	0,0371	0,0050	0,0378	7,39	0,5262	7,1
81	0,0680	0,2960	0	0,1836	0,0117	0,0263	—	—	9,06	0,8027	8,8
37	0,0748	0,3788	0,0638	0.1572	0,0082	0,0275	—	—	8,98	0,7301	8,1
97	0,0504	0,3825	0,0138	0,1830	0,0181	0,0328	—	—	8,84	0,7249	8,2
40	0,0778	0,3938	0,0325	0,1678	0,0042	0,0257	—	—	9,27	0,7753	8,3
63	0,0548	0,2960	0	0,1768	0,0090	0,0463	—	—	8,72	0,7754	8,8
90	0,0456	0,3450	0,0750	0,1800	0,0170	0,0267	0,0064	0,0613	9,63	0,9774	10,1
10	0,0504	0,2963	0	0,1728	0,0157	0,0388	0,0067	0,0735	9,27	0,9262	10,0
10	0,1188	0,2738	0	0,1438	0,0127	0,0186	—	—	8,56	0,7014	8,2
96	0,0600	0,2775	0,0075	0,1268	0,0110	0,0263	—	—	7,87	0,6481	8,2
88	0,0588	0,2438	0	0,1406	0,0144	0,0234	—	—	9,06	0,7410	8,2
58	0,0672	0,1950	0	0,2604	0,0175	0,0435	—	—	10.07	0,8250	8,2
63	0,0528	0,3825	0,1125	0,1840	0,0240	0,0303	—	—	8,46	0,8646	10,2
34	0,0480	0,2850	0,0075	0,2160	0,0209	0,0275	—	—	8,63	0,8620	10,0
45	0,0480	0,3188	0,0563	0,1566	0,0146	0,0173	—	—	8,42	0,7691	9,1

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes			
1	Diedesfeld	Oesterreicher	56,4	56,5	56,9	0,05	14,84	11,47
2	"	Oesterreicher u. Riesling	68,5	68,7	69,6	0,11	18,06	15,55
3	"	Gemischter Satz	77,4	78,2	86,6	0,42	20,57	17,98
4	Rhodt	Oest., Ries. u. Gutedel	67,8	67,9	68,3	0,05	18,37	15,90
5	Eschbach	Oesterreicher	71,3	71,3	71,3	0	18,74	16,50
6	"	Gutedel	63,0	63,0	63,0	0	16,55	14,44
7	St. Martin	Oesterreicher	63,1	63,1	63,1	0	16,57	14,04
8	"	"	67,2	67,2	67,2	0	7,66	14,95
9	"	"	68,2	68,2	68,2	0	17,92	14,72
10	Speyer	Oest., Ries. u. Gutedel	31,5	31,5	31,5	0	8,06	6,17
11	"	"	56,2	57,3	62,0	0,58	15,05	11,70
12	"	Oesterreicher u. Gutedel	54,0	54,1	54,5	0,05	14,31	11,42
13	Neustadt a. H.	Oesterreich. u. Traminer	78,0	78,6	81,2	0,32	20,68	18,35
14	"	Oesterreicher u. Riesling	78,2	78,2	78,2	0	20,57	17,33
15	Hambach	Oesterreicher	75,8	75,8	75,8	0	19,93	16,92
16	"	Riesling	83,0	83,0	83,0	0	21,85	19,60
17	Maikammer	Gutedel u. Oesterreicher	71,2	71,2	71,2	0	18,71	15,34
18	"	Oesterreicher	82,1	82,4	83,7	0,16	21,68	19,11
19	"	"	73,8	73,8	73,8	0	19,40	17,04
20	"	"	74,2	74,2	74,2	0	19,51	17,33
21	Edenkoben	Oest. u. etwas Gutedel	85,1	85,1	85,1	0	22,41	19,35
22	"	Oesterreicher	76,5	76,5	76,5	0	20,12	17,29
23	Heuchelheim	"	53,5	55,1	62,0	0,85	14,47	11,50
24	"	Gemischter Satz	60,0	60,0	60,0	0	15,76	12,60
25	"	Oest. mit etwas Gutedel	76,0	76,0	76,0	0	19,99	17,18
26	Weyher	Oesterreicher	78,1	78,4	79,1	0,16	20,64	17,99
27	"	Gemischter Satz Oesterreicher u. Riesling	75,4	75,8	82,8	0,74	19,94	17,45
28	"	Oesterreicher u. Traminer	75,3	75,3	75,3	0	19,80	16,91
29	Burrweiler	Franken und Riesling	70,5	71,0	73,1	0,26	18,66	15,49
30	"	Franken	76,6	76,8	77,7	0,11	20,20	17,80
31	"	"	63,5	64,5	68,8	0,53	16,95	14,61

Rheinpfalz.

A. Halenke.)

Jahrgang 1897.

100 cc Most enthalten Gramme							Alkalinität der Asche in cc Normalalkali	Polarisation (Drehung im 400 mm Rohr)
Davon sind		Freie Säure überhaupt als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Mineral-stoffe		
Lävulose	Dextrose							
5,74	5.73	1,75	—	3,27	1,52	—	—	— 9,90
8,17	7,38	1,18	—	2,51	1,33	—	—	— 15,71
9,53	8,45	1,15	—	2,59	1,44	—	—	— 18,66
8,35	7,55	1,14	—	2,47	1,33	—	—	— 16,09
8,50	8,00	1,32	—	2,24	0,92	—	—	— 15,68
7,51	6,93	1,08	—	2,11	1,03	—	—	— 14,14
7,01	7,03	1,39	—	2,53	1,14	0,26	2,70	— 12,04
7,65	7,30	1,43	—	2,71	1,78	0,308	3,50	— 13,91
7,51	7,21	1,53	—	3,20	1,67	0,304	3,50	— 13,58
3,27	2,90	0,70	—	1,89	1,19	0,284	3,00	— 6,13
5,94	5,76	1,20	—	3,35	2,15	0,422	4,45	— 10,60
5,95	5,47	1,04	—	2,89	1,85	0,348	3,75	— 11,24
9,70	8,65	1,02	—	2,33	1,31	0,410	4,30	— 18,81
9,27	8,06	0,98	—	3,24	2,26	0,324	3,40	— 18.48
8,95	7,97	0,96	0,54	3,01	2,05	0,260	2,90	— 17.43
10,27	9,33	1,05	—	2,25	1,17	0,290	3,25	— 19,69
8,06	7,28	1,18	—	3,37	1,19	0,300	3,40	— 15,51
9,94	9,17	1,06	—	2,57	1,51	0,320	3,05	— 18,72
8,70	8,34	1,25	—	2,36	1,11	0,326	2,70	— 15,73
8,93	8,40	1,19	—	2,18	0,99	0,304	3,50	— 16,50
10,31	9,04	1,08	0,47	3,06	1,98	0,342	3,40	— 20.43
9,08	8,21	1,14	—	2,83	1,67	0,286	3,10	— 17,49
6,05	5,45	1,26	—	2,97	1,71	0,310	3,30	— 11.70
6,51	6,09	1,25	—	3,16	1,99	0,246	2,70	— 12,14
8,76	8,42	1,30	—	2,81	1,51	0,266	2,90	— 15,82
9,28	8,71	1,32	—	2,65	1,33	0,320	3,50	— 17,08
9,29	8,16	1,13	—	2,49	1,36	—	—	— 18,37
8,85	8,06	1,06	—	2,89	1,83	—	—	- 16,87
8,01	7,48	1,29	—	3,17	1,88	—	—	— 14.93
9,12	8,68	1,14	—	2,40	1,26	—	—	— 16,62
7,62	6,99	1,19	—	2,34	1,15	—	—	— 14,45

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes			
32	Edenkoben	Madeleine angvine	151,0	151,0	151,0	0	39,62	31,08
33	"	"	80,0	80,0	80,0	0	21,05	18,68
34	Haardt	Oest. mit wenig Traminer	81,0	81,0	81,0	0	21,32	19,39
35	"	Oesterreicher	79,0	79,0	79,0	0	20,78	18,47
36	"	Oesterreicher u. Riesling	80,0	80,0	80,0	0	21,05	19,06
37	Mussbach	Oest. u. etwas Riesling	75,0	75,0	75,0	0	19,72	17,33
38	"	Oesterreicher	66,5	66,5	66,5	0	17,47	15,34
39	"	"	77,6	77,6	77,6	0	20,40	18,14
40	Ellerstadt	Oesterreich. u. Traminer	73,6	74,2	76,8	0,32	19,50	16,67
41	"	"	78,0	78,0	78,0	0	20,52	17,33
42	Friedelsheim	Oest., Riesl u. etwas Gewürztraminer	78,5	78,5	78,5	0	20,65	17,99
43	"	Oe. mit wenig Portugieser	79,0	79,2	80,1	0,11	20,83	18,04
44	Dürkheim	Oesterreicher	92,3	92,5	93,4	0,11	24,38	21,36
45	"	"	115,0	116,2	121,4	0,64	30,63	24,68
46	Heiligenstein	"	65,0	65,2	66,1	0,11	17,13	14,67
47	"	Gutedel und Traminer	68,5	69,2	72,2	0,37	18,19	15,78
48	"	Traminer	74,5	74,5	74,5	0	19,59	16,85
49	Berghausen	Riesl., Oest. u. Tram.	75,8	76,1	77,4	0,16	20,02	17,92
50	"	Traminer	78,5	78,5	78,5	0	20,65	18,10
51	Dürkheim	Sylvaner	76,0	76,3	77,6	0,16	20,07	16,97
52	"	"	87,5	87,8	89,1	0,16	23,13	20,55
53	"	Sylvaner und Riesling	82,6	82,8	83,7	0,11	21,80	19,14
54	Wachenheim	Oesterreicher	77,7	77,7	77,7	0	20,44	17,68
55	Herxheim a. B.	Oesterreicher mit Riesling	77,5	77,5	77,5	0	20,40	17,68
56	"	Oesterreicher u. Riesling	86,5	86,5	86,5	0	22,78	19,68
57	Ruppertsberg	Traminer u. Oesterreicher	88,5	88,5	88,5	0	23,31	20,37
58	"	Oesterreicher	87,5	87,5	87,5	0	23,04	19,92
59	"	Oesterreicher u. Riesling	87,5	87,5	87,5	0	23,04	19,44
60	Zell	Oesterreicher	81,0	81,0	81,0	0	21,32	18,84
61	Gimmeldingen	"	75,1	76,1	80,4	0,53	20,02	17,62
62	"	Oesterreicher u. Riesling	88,6	88,8	89,7	0,11	23,39	20,99

Rheinpfalz.
A. Halenke.)

Jahrgang 1897.

100 cc Most enthalten Gramme							Alkalinität der Asche in cc Normalalkali	Polarisation (Drehung im 400 mm Rohr)
Davon sind		Freie Säure überhaupt, als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Mineralstoffe		
Lävulose	Dextrose							
19,09	17,99	0,92	—	2,52	1,62	0,618	5,50	— 35,14
9,90	8,78	0,89	—	2,37	1,48	0,364	3,60	— 14,63
10,13	9,26	0,92	—	1,93	1,01	0,308	3,00	— 19,30
9,72	8,75	0,97	—	2,31	1,34	0,306	2,80	— 18,75
9,89	9,17	0,88	—	1,99	1,11	0,338	3,30	— 18,53
9,15	8,18	0,98	—	2,39	1,41	0,264	3,00	— 17,82
7,88	7,46	1,13	—	2,13	1,00	0,338	3,40	— 14,46
9,41	8,73	1,14	—	2,26	1,12	0,320	3,30	— 17,65
8,57	8,10	1,25	—	2,83	1,58	0,306	3,45	— 15,78
8,93	8,40	1,27	—	3,19	1,92	0,380	3,80	— 16,50
9,25	8,74	1,07	—	2,66	1,59	0,344	3,60	— 16,99
9,29	8,75	1,23	—	2,79	1,56	0,350	3,65	— 17,14
11,26	10,10	1,00	—	3,02	2,02	0,422	4,30	— 21,85
13,19	11,49	1,69	—	5,95	4,26	0,694	6,60	— 26,29
7,44	7,23	1,28	—	2,46	1,18	0,302	3,25	— 13,22
7,79	7,79	1,20	—	2,41	1,21	0,314	3,10	— 13,01
8,83	8,52	1,24	—	2,74	1,50	0,354	3,55	— 13,90
9,31	8,61	0,97	—	2,10	1,13	0,330	3,50	— 17,46
9,11	8,99	1.23	—	2,55	1,32	0,320	3,40	— 15,97
8,80	8.17	1,13	—	3,10	1,97	0,426	4,50	— 16,48
10,71	9,84	1,09	—	2,58	1,49	—	—	— 20,26
10,07	9,07	0,91	—	2,66	1,75	—	—	— 19,40
9,19	8,49	1,07	—	2,76	1,69	—	—	— 17,31
9,31	8,37	1,05	—	2,72	1,67	0,356	3,75	— 18,02
10,55	9,33	1,04	—	3,10	2,06	0,386	4,10	— 20,02
10,77	9,60	1,09	—	2,94	1,85	0,338	3,50	— 21,42
10,55	9,37	1,09	—	3,12	2,03	0,366	3,60	— 20,68
10,26	9,18	0,96	—	3,60	2,64	0,480	4,10	— 18,92
9,78	9,06	1,08	—	2.48	1,40	—	—	— 18,30
9,28	8,34	1,03	—	2,40	1,37	—	—	— 17,95
10,76	10,03	1,04	—	2,40	1,36	0,328	3,20	— 20,80

Weinbaubezirk:

(Prof. Dr.

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade: direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes	Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt
63	Gimmeldingen	Oesterreicher u. Riesling	89,5	90,2	93,2	0,37	23,76	21,33
64	Niederhorbach	Oesterreicher u. Gutedel	55,5	55,7	56,6	0,11	14,62	11,75
65	„	„	63,0	63,0	63,0	0	16,55	13,26
66	„	„	65,8	65,8	65,8	0	17,29	13,96
67	„	„	42,5	45,1	56,4	1,39	11,83	8,38
68	Ungstein	Oesterreicher	98,3	98,3	98,3	0	25,93	22,57
69	„	„	99,6	99,6	99,6	0	26,27	23,60
70	„	„	95,2	95,5	96,8	0,16	25,18	22,18
71	Gleishorbach	Gutedel u. Oesterreicher	66,3	66,4	66,8	0,05	17,45	14,27
72	„	Elbing u. schwarze Trauben	62,8	63,1	64,4	0,16	16,58	13,75
73	„	Oesterreicher	57,4	57,6	58,5	0,11	15,13	12,21
74	Sausenheim	Oest., Tram. u. Riesling	67,1	67,1	67,1	0	17,64	15,01
75	„	„	65,4	65,8	67,5	0,21	17.29	14.27
76	„	Oesterreicher	59,7	59,7	59,7	0	15,68	11,98
77	Grosskarlbach	„	89,7	89,7	89,7	0	23,62	19,68
78	„	Oesterreicher u. Gutedel	68,8	68,8	68,8	0	18,09	15,01
79	„	Oesterr. u. Riesling	67,9	67,9	67,9	0	17,04	14.78
80	Leistadt	Oesterr. u. Traminer	77,5	77,5	77,5	0	20,39	17,47
81	„	Oesterreicher	84,9	84,9	84,9	0	22,35	19,62
82	Königsbach	2/3 Riesling, 1/3 Oesterr.	92,4	92,4	92,4	0	24,34	20,67
83	„	Oesterreicher	79,2	79,2	79,2	0	20,83	18,96
84	Klingenmünster	Gemischter Satz	64,5	64,5	64,5	0	16,95	13,68
85	„	Traminer	69,5	72,3	84,5	1,50	19,00	16,38
86	Dackenheim	Oesterreicher	80,6	80,6	80,6	0	21.21	17,93
87	„	„	74,6	74,6	74.6	0	19,62	16,75
88	„	„	69,5	69,5	69,5	0	18,27	15,96
89	Kallstadt	„	89,4	90,6	95,8	0,64	23,87	19,98
90	„	Oesterr. u. Riesling	96,5	97,1	99,7	0,32	25,61	22,34
91	„	Gemischter Satz	84.3	85,5	90,7	0,64	22,52	19,56
92	Dürkheim	Oesterreicher	73,6	75,4	83.2	0,96	19,83	16,26
93	„	Oesterr. u. Riesling	82,0	83,2	91,6	0,96	21,90	19,02

Rheinpfalz.

A. Halenke.)

Jahrgang 1897.

100 *cc* Most enthalten Gramme							Alkalinität der Asche in *cc* Normalalkali	Polarisation (Drehung im 400 *mm* Rohr)
Davon sind		Freie Säure überhaupt, als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Mineralstoffe		
Lävulose	Dextrose							
11,23	10,10	0,98	—	2,43	1,45	0,338	3,25	—21.67
5,96	5,79	1,26	—	2,87	1,61	0,398	3,65	—10,72
6,80	6,46	1,41	—	3,29	1,88	0,308	3,20	—12,48
7,19	6,77	1 27	—	3,33	2,05	—	—	—13,25
4,09	4,29	1,49	—	3,45	1,96	—	—	— 6.65
11,80	10,77	1,20	—	3,36	2,16	0,426	4,50	—22,42
12,20	11,40	1,06	—	2,67	1,61	—	—	—22,68
11,61	10,57	1,04	—	3,00	1,96	—	—	—22,17
7,37	6,90	1,11	—	3,18	2,07	—	—	—13,26
6,89	6,86	1,09	—	2,83	1,74	—	—	—11,92
6,06	6,15	1,27	—	2,92	1,65	—	—	—10,24
7,72	7,29	1,15	—	2,63	1,48	—	—	—14,16
7,41	6,86	1.17	—	3,02	2,85	—	—	—13,86
6,01	5,97	1,67	—	3,70	2,03	—	—	—10,45
10,90	8.78	0,92	—	3,94	3,02	0,526	5,05	—23,19
7,89	7,12	1,23	—	3,08	1,85	—	—	—15,18
7,72	7,06	1,10	—	3,06	1,96	—	—	—14,63
9,11	8,36	1,07	—	2,92	1,85	0,306	3,05	—17,25
10,20	9,42	1,10	—	2,73	1,63	—	—	—19,14
10,90	9,77	1,12	—	3,67	2,55	—	—	—21,17
9,73	9,23	0,92	—	1,87	0,95	0,250	2,55	—17,87
7,08	6,60	1,31	—	3,27	1,96	0,348	—	—13,20
8,56	7,82	0,92	—	2,62	1,70	—	—	—16,28
9.45	8,48	1.03	—	3,28	2,25	—	—	—18,31
8,77	7,98	1,17	—	2,87	1,70	0,352	3,75	—16,78
8,29	7,67	0,99	—	2,31	1.32	0,334	4,00	—15,57
10,73	9,25	1,22	—	3,89	2,67	0,448	4,55	—21,57
11,91	10,43	1,04	—	3,27	2,23	0,414	4,50	—23,61
10,46	9.10	1,02	—	2,96	1,94	0,388	4,45	—22,82
8,65	7,61	1.09	—	3,57	2,48	0,384	4,20	—17,05
10,15	8.87	0,92	—	2,88	1,96	0,434	4,65	—20,13

Weinbaubezirk:
(Prof. Dr.

a) Moste.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht b. 15° C. = Oechslegrade			Bereits gebildeter Alkohol	Extract, berechnet a. d. spec. Gew. m. Hülfe d. Extracttabelle	Gesammtzucker gewichtsanalytisch bestimmt
			direct gefunden	des entgeisteten Mostes	des ursprünglichen Mostes			
94	Dürkheim	Traminer u. Oesterreich.	61,0	64,8	81,4	2,04	17,03	14,15
95	Wachenheim	Riesl. mit wenig Oest.	99,2	100,0	103,4	0,42	26,38	22,28
96	Dirnstein	Riesling	52,6	52,9	54,2	0,16	13,89	10,85
97	"	Oesterreicher u. Riesling	61,3	61,3	61,3	0	16,10	13,41
98	"	"	58,7	59,5	62,9	0,42	15,63	11,25
99	Forst	Riesl. mit etwas Oest.	117,8	118,1	119,4	0,16	31,13	26,62
100	Lauterecken	Oesterreicher u. Riesling	43,0	43,3	44,6	0,16	11,39	8,65
101	"	"	40,2	40,8	43,4	0,32	10,74	7,78
102	Zell	Oesterreicher	62,0	62,9	66,8	0,48	16,52	15,34
103	"	"	80,7	81,0	82,3	0,16	21,32	18,16
104	"	"	64,7	64,7	64,7	0	17,00	14,09
105	"	Tokayer	86,0	86,0	86,0	0	22,65	19,26
106	Dürkheim	"	171,0	171,0	171,0	0	45,04	35,98
107	Obermoschel	Gemischter Satz	80,6	80,6	80,6	0	21,21	18,01
108	"	"	75,0	75,0	75,0	0	19,72	16,73
109	"	"	73,2	73,2	73,2	0	19,24	16,53
110	Wachenheim	1/3 Riesl. u. 2/3 Oest.	100,5	101,1	103,7	0,32	26,67	22,77
111	Freinsheim	Oesterreicher u. Riesling	72,0	72,9	76,8	0,48	19,16	16,17
112	"	"	69,4	69,9	72,0	0,26	18,37	15,10
113	Forst	Riesling	125,0	125,0	125,0	0	32,84	28,00
114	Wolfstein	Gemischter Satz	61,4	62,5	67,2	0,58	16,42	13,86
115	"	"	60,3	61,5	66,7	0,64	16,16	13,58
116	Rockenhausen	"	67,2	67,2	67,2	0	17,66	14,44
117	"	"	74,5	74,5	74,5	0	19,58	17,03
118	"	"	72,5	72,5	72,5	0	19,06	16,76
119	Forst	Riesling	131,0	131,0	131,0	0	34,48	31,29
120	Albisheim	Oesterreicher	73,6	73,8	74,7	0,11	19,41	16,56
121	"	"	73,4	73,6	74,5	0,11	19,35	16,62
122	"	"	60,0	61,2	66,4	0,64	16,07	13,52
123	Frankweiler	Riesling u. Oesterreicher	80,0	80,4	82,1	0,21	21,16	18,16
124	"	Oesterreicher	77,5	77,5	77,5	0	20,38	17,99

Rheinpfalz.

A. Halenke.)

Jahrgang 1897.

100 *cc* Most enthalten Gramme							Alkalinität der Asche in *cc* Normalalkali	Polarisation (Drehung im 400 *mm* Rohr)
Davon enthalten		Freie Säure überhaupt, als Weinsäure berechnet	Weinsäure insgesammt	Gesammt-Nichtzucker	Neutraler Nichtzucker	Mineralstoffe		
Lävulose	Dextrose							
7,88	6,27	0,93	—	2,88	1,95	0,478	4,55	— 16,96
11,71	10,57	1,29	—	4,10	2,81	0,494	5,00	— 22,55
5,50	5,35	1,66	—	3,04	2,38	0,274	3,40	— 9,79
6,80	6,61	1,36	—	2,69	1,33	0,344	4,10	— 13,41
5,82	5,43	1,32	—	4,38	3,06	—	—	— 10,85
13,93	12,69	1,30	—	4,51	3,21	—	—	— 26,54
4,47	4,18	1,30	—	2,74	1,44	—	—	— 8,32
4,11	3,07	1,21	—	2,96	1,75	—	—	— 7,97
8,24	7,10	1,33	—	—	—	—	—	— 16,50
9,60	8,56	1,11	—	3,16	2,05	—	—	— 18,70
7,08	7,01	1,47	—	2,91	1,44	—	—	— 13,75
10,12	9,14	1,36	—	3,39	2,03	0,334	4,15	— 19,45
19,45	16,53	2,13	—	9,06	6,93	1,022	10,5	— 39,60
9,77	8,24	0,94	—	3,20	2,26	0,331	3,85	— 20,02
8,80	7,73	1,01	—	2,99	1,98	0,322	3,75	— 16,91
8,66	7,87	0,92	—	2,71	1,79	0,346	3,80	— 16,53
11,75	11,02	1,40	—	3,90	2,50	0,456	4,10	— 21,72
8,59	7,58	1,04	—	2,99	1,95	—	—	— 16,86
8,01	7,09	1,07	—	3,27	2,20	—	—	— 15,71
14,73	13,27	1,31	—	4,84	3,53	0,426	4,10	— 28,43
7,46	6,40	1,03	—	2,56	1,53	—	—	— 15,04
7,36	6,22	1,00	—	2,58	1,58	—	—	— 15,05
7,43	7,01	1,32	—	3,22	1,90	0,336	3,40	— 14,02
8,99	8,04	0,93	—	2,55	1,62	0,422	4,20	— 17,27
8,60	8,16	1,14	—	2,30	1,16	0,36	3,60	— 16 17
16,76	14,63	1,31	—	3,09	1,79	—	—	— 33,28
8,70	7,86	1,05	—	2,85	1,80	—	—	— 16,72
8,72	7,90	1,05	—	2,73	1,68	—	—	— 16,72
7,25	6,27	1,27	—	2,55	1,28	—	—	— 13,52
9,48	8,68	1,06	—	3,00	1,94	—	—	— 17,96
9,33	8,66	1,27	—	2,39	1,12	0,218	2,40	— 17,49

Weinbaubezirk:

(Prof. Dr.

B. Weine.

Lfde. Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.	100 cc Alkohol	Extract	Freie Säure als Weinsäure berechnet
1	Neustadt	Riesling und Oesterreicher	0,9946	8,36	2,11	0,61
2	"	"	0,9966	8,22	2,56	0,79
3	"	"	0,9958	7,92	2,31	0,60
4	"	Riesling, Oesterreicher, Portugieser u. Traminer	0,9973	7,09	2,29	0,76
5	Herxheim	Oesterreicher u. Gutedel	0,9942	9,02	2,39	0,65
6	"	Gemischter Satz	0,9949	9,16	2,56	0,63
7	"	Oesterreicher u. Traminer	0,9962	7,76	2,37	0,60
8	Mussbach	Oesterreicher u. Riesling	0,9942	8.66	2,18	0,62
9	"	Oesterreicher	0,9940	8,67	2,12	0,64
10	Ruppertsberg	Traminer u. Oesterreicher	0,9969	7,65	2,55	0,62
11	"	Oesterreicher	0,9969	8,59	2,89	0,69
12	"	Oesterreicher u. Riesling	0,9959	9,33	2,92	0,68
13	Hambach	Oesterreicher	0,9936	9,57	2,27	0,63
14	"	Riesling	0,9932	8,78	1,89	0,59
15	Forst	Riesling mit etwas Oesterreicher	1,0228	10,68	10,53	1,01
16	"	Riesling	1,0417	8,74	14,79	1,14
17	"	"	1,0509	8,67	17,16	1,16

Anmerkung: Extract nach der Tabelle berechnet.

heinpfalz.

.. Halenke.)

Jahrgang 1897.

berechnet	Wein enthalten Gramme Nichtflücht. Säure als Weinsäure berechnet	Glycerin	Zucker	Mineralstoffe	Borsäure qualitativ bestimmt	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Alkohol-Glycerin-Verhältniss = 100	Alkalinität d. Asche in cc Norm.-Alkali	Polarisation Drehung im 400 mm Rohr nach Landolt-Lippich
)6	0,53	0,597	0,05	0,222	vorhand	0,127	0	7,14	2,20	— 0,14°
)7	0,70	0,554	0,04	0,242	"	0,165	0	6,74	2,30	+ 0,18°
)6	0,52	0,569	0,10	0,192	"	0,172	0	7,18	1,80	— 0,27°
)6	0,68	0,693	0,09	0,208	"	0,262	0	9,77	2,05	— 0,07°
)8	0,55	0,659	Spur.	0,200	"	0,146	0	7,30	2,00	± 0°
)8	0,53	0,772	0,02	0,228	"	0,131	0	8,43	2,35	± 0°
)8	0,50	0,637	0,03	0,224	"	0,157	0	8,21	2,00	— 0,05°
)8	0,52	0,665	Spur.	0,220	"	0,168	0	7,68	1,95	— 0,27°
)7	0,55	0,654	0,04	0,200	"	0,183	0	7,54	2,05	— 0,25°
)9	0,51	0,709	Spur.	0,258	"	0,130	0	9,27	2,30	± 0°
)9	0,58	0,817	"	0,272	"	0,116	0	9,51	2,45	+ 0,05°
)8	0,58	0,821	"	0,252	"	0,113	0	8,91	2,25	+ 0,15°
)9	0,52	0,760	0,07	0,190	"	0,195	0	7,94	1,80	+ 0,05°
)8	0,49	0,725	Spur.	0,166	"	0,229	0	8,26	1,80	+ 0,34°
10	0,98	1,359	5,23	0,354	"	0,041 control.	0	12,72	3,00	— 13,75°
10	1,01	1,077	9,99	0,282	"	0,135	0	12,32	1,90	— 21,97°
11	1,02	1,046	12,13	0,284	"	0,157	0	12,06	2,00	— 24,92°

Weinbaubezirk: Lindau.

(Dr. Ludwig Kellermann.)

Mehr oder weniger angegohrene Moste. *Jahrgang 1897.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Bodenart	Traubensorte	Art der Behandlung	Spec. Gewicht bei 15° C. direct gef.	Spec. Gewicht bei 15° C. ursprüngl.	Zucker %	Alkohol %	Freie Säure %	Mineralstoffe %
1	Nonnenhorn	Kiesboden	Vorwieg. Elbling	Stallmist und Kupfervitriolsoda	1,0016	1,05360	0,4368	5,20	0,82	—
2	Wasserburg	"	"		verunglückt		0,1345	5,38	0,78	—
3	"	"	"		1,0007	1,0533	0,1375	5,26	1,13	—
4	Hoierberg	Thonboden	"		1,0091	1,0430	0,7800	3,40	—	0,2780
5	"	"	"		1,0108	1,0390	0,8736	2,82	1,03	—
6	Alwind	Kiesboden	Burgunder		1,0008	1,0635	0,2130	6,27	1,06	—
7	"	"	Ruländer		0,9987	1,0680	0,1720	6,93	1,02	—

Weinbaubezirk: Baden.

(Geh. Hofrath Nessler.)

Weine. *Jahrgang 1897.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Spec. Gewicht	Weingeist %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Nichtflüchtige Säure %	Flüchtige Säure %	Zucker %	Polarisation ° V. S.	Bemerkungen
	Mittel-Baden.											
1	Wiesloch	Weisswein	0,9976	7,06	2,347	0,2354	1,07	1,05	0,016	0,1	—	—

	Ortenau.											
2	Ottersweier	Weisswein	—	7,62	2,35	0,247	0,86	0,82	0,032	0,1	—	—
3	Varnhalten	Weisswein	—	7,39	2,089	0,218	0,82	0,772	0,038	0,08	—	—
4	Altschweier	Rothwein	—	8,70	2,456	0,265	0,54	0,48	0,048	0,11	—	—
	See-Bezirk.											
5	Meersburg	Weisswein	0,9979	5,64	2,06	0,194	0,75	0,663	0,070	0,1	— 0,2°	—
6	„	Rothwein	0,9998	6,59	2,72	0,278	0,87	0,823	0,038	0,135	— 0,6°	—
7	„	Rothwein	0,9976	7,53	2,51	0,256	0,62	0,556	0,051	unter 0,1	+ 0° —	—
8	„	Weisswein	0,9960	8,00	2,30	0,223	0,60	0,548	0,042	0,118	— 0,5°	—
9	Immenstaad	Rothwein	0,9982	6,53	2,19	0,261	0,72	0,64	0,0576	0,125	— 0,3°	—
10	„	Weisswein	0,9983	5,20	1,81	0,192	0,72	0,67	0,0352	0.105	— 0,6°	—
11	„	Rothwein	0,9983	6,59	2,28	0,258	0,70	0,62	0,0624	0,125	+ 0° —	—
12	„	Weisswein	0,9989	5,83	2,06	0,206	0,79	0,74	0,0384	0,125	+ 0° —	—
13	Reichenau	Weisswein	0,9980	5,64	1,87	0,19	0,73	0,662	0,0544	0,138	— 0,1°	—
14	„	Rothwein	0,9976	6,08	2,21	0,2374	0,62	0,554	0,053	unter 0,1	+ 0° —	—
	Taubergrund.											
15	Grünsfeld	Weisswein	0,9949	7,87	2,11	0,236	0,5	0,453	0,038	unter 0,1	— 0,7°	—
16	Lauda	Weisswein	0,9960	7,19	2,143	0.196	0,62	0,576	0,0352	unter 0,1	— 0,4°	—
17	(Nicht näher bezeichnet)	Weisswein	0,9990	6,66	2,57	0,19	0,98	0,91	0.0544	0,141	— 0,3°	—
18	Gerlachsheim	Weisswein	0,9948	7,53	1,87	0,175	0,58	0,492	0,0704	unter 0,1	+ 0° —	—

Weinbaubezirk:
(Prof.

Weinmoste.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Dünger	Traubensorte	Farbe	Schädlinge oder Krankheiten der Rebe
1	Hohenstein	Oestlich	Muschelkalk	—	Gem. Satz, vornehml. Trollinger, blaue Silvaner, etwas weisse Riesl.	roth	Keine
2	Beihingen	—	Muschelkalk	animalischer	Weiss gem. Silvaner, Elbling, w. Burgunder	schiller	Keine
3	Beihingen	—	Muschelkalk	animalischer	Weisser R.	weiss	Keine
4	Hohenstein	Oestlich	Muschelkalk u. Lettenkohle	—	Lorenz. Schwarz-Riesl., etwas Krachmostgutedel	roth	Keine
5	Schozach	Südlich	Lehmboden	--	Schwarz R.	roth	Blattfallkrankheit
6	Schozach	Rothenberg, Südlich	schwerer Thonboden	—	Schwarz R.	roth	Blattfallkrankheit
7	Klingenberg	—	Keuper	—	Trollinger	roth	Keine
8	Klingenberg	—	Keuper	—	Weiss R.	weiss	Keine
9	Thalheim	Süd, Südwest, höhere Lage	thoniger Boden	—	SchwarzR.	roth	Peronospora
10	Kochersteinsfeld	Südlich	schwerer Muschelkalkboden	Stalldünger	Silvaner, Trollinger, weisser u. schw. Riesl.	roth	Sauerwurm, Peronospora
11	Neipperg	—	Keuper	keiner	Lemberger	roth	Keine
12	Neipperg	—	Keuper	keiner	Traminer	weiss	Keine
13	Thalheim	—	thoniger Boden	keiner	Sylvan. u. weiss R.	weiss	Peronospora
14	Kleinbottwar	—	Keuper (Mergel)	—	Gemischte weisse Sorten	weiss	Blattfallkrankheit

Von sämmtlichen Weinmostproben wurden Doppelanalysen ausgeführt. In allen Proben wurde Borsäure qualitativ nachgewiesen.

rttemberg.
l.)

Jahrgang 1897.

n- ındte gen- ttel	Lese- zeit	Fäule	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Gramm in 100 *cc*: Trockensubstanz. Nach Halenke u. Möslinger	Zucker (gewichtsanalyt.)	Freie Säure (auf Weinsäure berechnet)	Mineral- bestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Kali K_2O	Magnesia MgO	Polarisation (Ventzke-Soleil) bei 15° C. 200 *mm* Rohr
ɔfer- Zucker	12.–16./X.	Sauerf.	67,5	17,74	13,52	1,34	0,275	0,040	0,008	—	0,012	19,32
ɔfer- Zucker	14. u. 15./X.	Keine	71,5	18,80	14,63	1,26	0,356	0,030	0,012	—	0,015	21,27
ɔfer- Zucker	14. u. 16./X.	Keine	74,8	19,67	14,95	1,17	0,286	0,042	0,012	—	0,016	23,21
ɔfer- Zucker	15./X.	Keine	73,5	19,32	15,25	1,29	0,300	0,029	0,011	—	0,015	20,24
Erfolg ritzt	18./X.	Keine	80,0	21,05	16,41	1,56	0,324	0,035	0,033	—	0,015	21,63
Erfolg ritzt	18./X.	Keine	78,2	20,57	15,23	1,47	0,306	0,042	0,016	—	0,014	21,93
ine	20./X.	Keine	68,5	18,00	—	1,38	0,261	0,045	0,010	—	0,017	19,98
ine	20./X.	Keine	64,8	17,03	12,72	1,61	0,194	0,031	0,015	—	0,017	18,77
k u. ervitr.	19./X.	Etwas Sauerf.	75,5	19,85	14,21	1,42	0,290	0,038	0,016	—	0,013	22,03
Sauer- nichts ıehen. gen ospora - Kalk- ıker. Erfolg	19./X.	Sauerf.	68,8	18,09	11,92	1,41	0,352	0,054	0,027	0,210	0,017	19,14
ine	22./X.	Keine	70,1	18,43	13,95	1,25	0,220	0,042	0,011	—	0,014	22,74
ine	22./X.	Keine	75,7	19,91	14,86	1,12	0,276	0,051	0,012	0,141	0,015	22,41
ɔfer- l,Kalk	21. u. 22./X.	—	76,0	19,99	15,11	1,20	0,278	0,031	0,014	0,135	0,017	23,83
ɛrkalk- ung	22./X.	Keine	69,5	18,27	15,34	1,24	0,408	0,059	0,010	0,225	0,019	20,90

Weinbaubezi

Unvergohrene Moste. (Dr.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte
1	Würzburg	Stein	Gemischt
2	„	„	Riesling
3	„	Innere Leisten	„
4	„	Neuberg	Gemischt
5	„	Schalksberg	„
6	„	Lindlesberg	„
7	Randersacker	Pfülben	„
8	„	Lämmerberg	„
9	„	Hinterer Hohburg	„
10	Heidingsfeld	Geisberg	„
11	„	Blasenberg	„
12	Zell	Oberzeller Berg	„
13	Erlabrunn	Steinlein, Rothweglein, Pfaffenberg	40% Gutedel, 35% Sylvan 25% Elbling
14	„	Winterleite	70% Elbing, ausserd. Sylv., Gut
15	Rödelsee	Berg	Vorwiegend Sylvaner
16	Dettelbach	„	„
17	„	Winterleite	„
18	Röttingen	Winterlage	Vorwiegend schwarze Traub
19	„	Berg	Gemischt
20	Eibelstadt	Altenberg	Elbling und Sylvaner
21	„	Heubüchlein	„
22	Fahr	Berg	„
23	„	Dietzenberg	„
24	Escherndorf	Kötzen	Gemischt
25	„	Oberberg	Vorwiegend Sylvaner
26	Castell	Hohnart	Sylvaner
27	Karlstadt	Kalbenstein	Gemischt
28	„	Oberer Stein	„
29	Himmelstadt	—	Vorwiegend Elbling
30	Schweinfurt	Bramberg	Elbling, Sylvaner, Tramine

Unterfranken.

Omeis.) ***Jahrgang 1897.***

Grade Oechsle (= ursprüngl. spec. Gewicht bei 15° C.)	Direct gefundenes specifisches Gewicht bei 15° C.	In 100 cc Most sind enthalten Gramme				
		Alkohol	Extract: ber. a) nach d. amtl. Extracttafel aus dem urspr. spec. Gewichte	Extract: b) aus der Extracttafel nach Halenke und Möslinger	Gesammt-Säure berechnet als Weinsäure	Mineralstoffe
91,6	1,0916	0	23,83	24,14	0,887	0,298
90,3	1,0903	0	23,49	23,79	0,846	0,238
91,8	1,0897	0,21	23,88	24,19	0,759	0,320
96,8	1,0952	0,16	25,20	25,53	1,413	0,387
87,1	1,0866	0,05	22,65	22,94	0,846	0,342
78,5	1,0727	0,58	20,39	20,65	0,940	0,420
85,3	1,0837	0,16	22,17	22,46	0,852	0,300
90,4	1,0893	0,11	23,51	23,82	0,804	0,362
68,8	1,0656	0,32	17,85	18,09	1,051	0,306
56,2	1,0530	0,32	14,56	14,76	1,331	0,362
58,4	1,0494	0,90	15,14	15,34	1,179	—
81,7	1,0801	0,16	21,23	21,50	1,074	—
66,3	1,0616	0,47	17,20	17,42	1,284	—
64,9	1,0602	0,47	16,83	17,05	1,191	—
75,1	1,0704	0,47	19,50	19,75	0,870	0,360
76,8	1,0747	0,21	19,94	20,20	0,794	—
76,6	1,0745	0,21	19,98	20,15	0,805	0,348
59,5	1,0548	0,47	15,42	15,63	0,963	—
56,3	1,0547	0,16	14,59	14,79	1,156	0,364
77,5	1,0732	0,42	20,12	20,39	1,039	—
65,5	1,0613	0,42	16,99	17,21	1,238	—
98,5	1,0980	0,05	25,64	25,98	1,056	—
72,7	1,0716	0,11	18,87	19,11	1,148	0,282
81,0	1,0784	0,26	21,04	21,32	1,278	—
104,5	1,1013	0,32	27,22	27,57	1,080	0,372
83,5	1,0819	0,16	21,70	21,98	0,946	—
58,7	1,0582	0,05	15,22	15,42	1,016	0,270
55,7	1,0546	0,11	14,43	14,63	0,741	0,370
44,4	1,0433	0,11	11,49	11,66	1,062	0,242
46,5	1,0454	0,11	12,04	12,21	1,302	—

Weinbaubezirk

Unvergohrene Moste.

(Dr. Th

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte
31	Schweinfurt	Untere Mainleite	Gemischt
32	Hammelburg	Ofenthaler	"
33	"	Eschenthaler	"
34	Gemünden	Obere Burg	"
35	"	Neuer Berg	Gutedel, Sylvaner, Elbling
36	Bürgstadt	—	" " Riesling
37	Hörstein	Südöstl.	Riesling

Weinbaubezirk:

(Dr.

Weine älterer

Laufende Nummer	Jahrgang	Gemarkung	Lage	Specifisches Gewicht bei 15⁰ C.
1	1892	Würzburg	Stein Auslese	0,9966
2	1892	"	" B	0,9948
3	1892	"	Schalksberg	0,9964
4	1892	"	Neuberg	0,9963
5	1893	Zell	Oberzellerberg	0,9965
6	1895	Retzbach	—	0,9958

Unterfranken.

Omeis.)

Jahrgang 1897.

Grade Oechsle (= ursprüngl. spec. Gewicht bei 15° C.)	Direct gefundenes specifisches Gewicht bei 15° C.	In 100 cc Most sind enthalten Gramme				
		Alkohol	Extract ber. a) nach d. amtl. Extract-tafel aus dem urspr. spec. Gewichte	Extract b) aus der Extracttafel nach Halenke und Möslinger	Gesammt-Säure berechnet als Weinsäure	Mineralstoffe
95,9	1,0927	0,32	24,96	25,28	1,027	—
59,1	1,0570	0,21	15,32	15,53	1,197	0,276
59,6	1,0549	0,47	15,45	15,66	0,963	0,348
39,3	1,0367	0,26	10,17	10,32	1,354	0,300
30,3	1,0277	0,26	7,83	7,96	1,424	0,296
67,2	1,0646	0,26	17,43	17,66	1,027	0,306
98,8	1,0983	0,05	25,72	26,06	0,998	0,298

Unterfranken.

Th. Omeis.)

Jahrgänge.

In 100 cc Wein sind enthalten Gramme									Schweflige Säure
Alkohol	Extract	Gesammt-Säure berechnet als Weinsäure	Nichtflüchtige Säure	Gesammtweinsäure	Freie Weinsäure	Schwefelsäure	Zucker	Mineralstoffe	
8,28	2,640	0,611	0,532	0,128	vorhand.	0,070	< 0,1	0,202	0,021
7,94	2,168	0,610	0,524	—	—	0,045	< 0,1	0,192	0,012
7,19	2,416	0,617	0,523	0,148	0,048	0,087	< 0,1	0,194	0,013
7,73	2,380	0,676	0,573	0,187	0,092	0,0549	< 0,1	0,204	0,0246
7,12	2,134	0,717	0,623	0,196	0,107	0,0508	< 0,1	0,204	0,0156
7,46	2,168	0,734	0,646	0,310	0,234	—	< 0,1	0,168	0,0142

Weinbaubezirk:

Jungweine. ([Dr.])

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15° C.
1	Würzburg	Stein	Gemischt	0,9933
2	"	"	Riesling	0,9948
3	"	Leisten	"	0,9952
4	"	Schalksberg	Gemischt	0,9967
5	"	Lindlesberg	"	0,9970
6	"	Neuberg	Gemischt (der Wein stammt von stark angefaulten Trauben)	1,0014
7	Randersacker	Pfülben	Gemischt	0,9949
8	"	Lämmerberg	"	0,9975
9	Unterdürrbach	Pfaffenberg und Heinrichsleite	"	0,9985
10	"	Heinrichsleite und Koberg	"	0,9992
11	Erlabrunn	Alter Berg (Südl.)	60% Elbling, 25% Sylvaner, 15% Gutedel	0,9955
12	"	Eselsberg (Oestl.)	40% Elbling, 50% Sylvaner, 10% Gutedel	0,9974
13	Heidingsfeld	Fössberg	Gemischt	1,0007
14	Kitzingen	Hoffahrt	Sylvaner	0,9994
15	"	Winterleite	"	0,9993
16	Dettelbach	Lamprechtsberg	Meist Sylvaner	0,9971
17	"	Löffler	"	0,9979
18	Buchbrunn	Loosbühl	Sylvaner	0,9992
19	Tauberrettersheim	Lache (Sommerlage)	Gutedel, Sylvaner, rothe Trauben	0,9990
20	"	Brunnenberg	Gemischt (meist rothe Trauben)	0,9991
21	Röttingen	Sommerlage	" " weisse Sorten)	0,9991
22	"	Winterlage	" " rothe "	0,9990
23	Eibelstadt	Altenberg	Elbling, Sylvaner	0,9952
24	"	Zöller	"	1,0003
25	Volkach	Berg	"	0,9986
26	"	Haidlage	"	1,0007
27	Astheim	Ackerberg	Sylvaner	0,9966
28	"	Breiten	"	0,9987
29	Escherndorf	Berg	Meist Sylvaner	1,0014

Unterfranken.

Th. Omeis)

Jahrgang 1897.

In 100 *cc* Wein sind enthalten Gramme

Alkohol	Extract	Gesammtsäure (als Weinsäure berechnet)	Nichtflüchtige Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineralstoffe	Phosphorsäure
9,85	2,600	0,549	0,489	0,164	0	0,783	<0,1	0,186	0,025
9,78	2,758	0,852	0,812	0,257	0	0,833	<0,1	0,164	0,020
9,64	2,712	0,768	0,727	0,163	0	0,771	<0,1	0,180	—
8,70	3,064	0,717	0,632	0,150	0	0,838	<0,1	0,216	0,036
7,60	2,670	0,676	0,593	0,178	0	0,727	<0,1	0,182	0,033
8,63	4,136	1,036	0,942	—	—	—	0,123	0,216	0,040
9,49	2,732	0,705	0,614	0,151	0	0,795	<0,1	0,196	0,034
8,56	3,242	0,743	0,706	0,162	0	0,754	<0,1	0,206	0,030
6,34	2,350	0,728	0,690	—	—	—	<0,1	0,176	0,029
6,21	2,400	0,956	0,918	—	—	—	<0,1	0,180	0,024
7,33	2,082	0,623	0,535	0,266	—	0,672	<0,1	—	—
6,02	1,984	0,723	0,682	0,356	—	0,555	<0,1	—	—
5,45	2,558	0,999	0,937	0,272	0,019	0,640	<0,1	0,200	0,040
5,83	2,328	0,640	0,582	0,181	0	0,512	<0,1	0,234	0,038
5,32	2,160	0,764	0,722	0,230	0	0,445	<0,1	0,202	0,034
6,34	2,266	0,823	0,782	0,189	0	0,748	<0,1	0,200	0,028
5,38	2,136	0,582	0,529	0,181	0	0,483	<0,1	0,208	0,026
7,12	2,864	1,014	0,961	0,225	0	0,735	<0,1	0,208	0,033
6,14	2,374	0,648	0,613	—	—	—	<0,1	0,186	0,046
5,89	2,408	0,718	0,678	—	—	—	<0,1	0,172	0,0358
5,14	2,044	0,734	0,670	0,247	0	0,465	<0,1	0,192	0,043
4,95	1,982	0,758	0,723	0,286	0,081	0,471	<0,1	0,176	0,047
7,60	2,232	0,699	0,649	0,248	0	0,744	<0,1	0,146	0,019
5,45	2,202	0,964	0,920	0,281	0	0,521	<0,1	0,182	0,032
6,14	2,234	0,624	0,584	—	—	—	<0,1	0,182	0,028
3,93	1,874	0,659	0,612	—	—	—	<0,1	0,172	0,030
6,93	2,234	0,613	0,572	—	—	—	<0,1	0,149	0,035
5,76	2,180	0,677	0,632	—	—	—	<0,1	0,168	0,029
9,34	4,172	0,876	0,816	—	—	—	0,702	—	0,033

Weinbaubez

Jungweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Traubensorte	
30	Escherndorf	Mittellage	Elbling, Sylvaner	0
31	Sommerach	Augustbaum	Sylvaner, Elbling, etwas Traminer	0
32	„	Steinach	Sylvaner, Elbling	0
33	Nordheim	—	Gemischt	0
34	Karlstadt	Stein	Gutedel, Sylvaner	0
35	„	Kalbenstein	Sylvaner	0
36	Retzstadt	Altenberg	Meist Sylvaner	0
37	„	Beeten	Gemischt	0
38	Binsfeld	Brückberg	„	0
39	Reuchelheim	Brückenberg	Meist Sylvaner	0
40	„	Hassberg	„	0
41	Himmelstadt	Lerchenberg	Gemischt	1
42	„	Horch	„	0
43	Retzbach	—	Sylvaner, Gutedel, Elbling	0
44	Castell	Hohnart	Sylvaner	0
45	Müdesheim	Berg u. Sesselberg	Sylvaner, Grobe	0
46	Schweinfurt	Untere Mainleite	Gemischt	0
47	„	Hochfeld	Sylvaner u. Elbling	1
48	Hörstein	Südwestlich	Riesling	0
49	Wasserlos	—	Traminer	0
50	„	—	Riesling	0
51	„	—	Clävener	0
52	(Rothwein)Bürgstadt	Hohelinde	Riesling, Gutedel, Sylvaner	0
53	Miltenberg	Am Burgweg	Gemischt	0
54	„	Steige	Räuschling, Gutedel etc.	0
55	Klingenberg	Mittlere Lage I	Riesling, Gutedel, Elbling	0
56	„	Mittlere Lage II	Elbling u. Gutedel	1
57	Homburg	Kallmuth	Sylvaner, Gutedel, Elbling	0
58	Kreuzwerthheim	Rennberg	Sylvaner, Gutedel	0
59	Obernbreit	Südlage	Sylvaner	0
60	„	Sommerlage	Meist Sylvaner, etwas Elbling	0
61	Rödelsee	Küchenmeister	Vorwiegend Sylvaner	0
62	Zell	Oberzeller Berg	Gemischt	0

Unterfranken.

Th. Omeis.)

Jahrgang 1897.

In 100 *cc* Wein sind enthalten Gramme

Alkohol	Extract	Gesammtsäure (als Weinsäure berechnet)	Nichtflüchtige Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Glycerin	Zucker	Mineralstoffe	Phosphorsäure
7,80	3,194	0,932	0,876	—	—	—	< 0,2	0,188	0,034
6,79	2,456	0,636	0,584	—	—	—	< 0,1	0,188	0,033
6,79	2,388	0,528	0,496	—	—	—	< 0,1	0,200	0,031
7,60	2,876	0,676	0,599	0,162	0	0,770	< 0,1	0,204	0,030
5,83	1,976	0,572	0,516	—	—	—	< 0,1	0,174	0,020
5,38	1,886	0,564	0,519	—	—	—	< 0,1	0,176	0,023
7,12	2,606	0,840	0,808	—	—	—	< 0,1	0,140	0,026
5,70	1,820	0,654	0,618	—	—	—	< 0,1	0,128	0,014
6,08	2,152	0,607	0,569	—	—	—	< 0,1	0,135	0,028
6,59	2,830	0,759	0,714	—	—	—	< 0,1	0,163	0,022
6,40	2,674	0,951	0,913	—	—	—	< 0,1	0,158	0,023
4,23	2,200	0,975	0,924	—	—	—	< 0,1	0,146	0,027
4,71	2,068	0,870	0,840	—	—	—	< 0,1	0,146	0,030
6,99	2,086	0,588	0,523	0,262	0,034	0,759	< 0,1	0,154	0,024
8,91	2,644	0,543	0,470	—	—	—	< 0,1	0,198	0,043
5,93	2,184	0,630	0,589	—	—	0,576	< 0,15	0,132	0,0066
9,49	3,986	0,525	0,478	—	—	—	< 0,1	0,302	0,028
4,71	2,384	0,788	0,709	—	—	—	< 0,1	0,206	0,040
10,14	3,440	0,846	0,773	—	—	1,100	< 0,1	0,198	0,0488
8,07	2,562	0,700	0,668	—	—	—	< 0,1	0,158	0,0368
8,70	2,624	0,753	0,718	—	—	—	< 0,1	0,178	0,0371
8,56	3,040	0,618	0,572	—	—	—	< 0,1	0,228	0,044
5,45	2,022	0,734	0,664	0,286	0,010	0,500	< 0,1	0,200	0,037
6,59	1,896	—	0,555	0,242	0	0,582	< 0,1	0,188	0,0192
6,34	1,914	0,705	0,649	0,252	0	0,494	< 0,1	0,176	0,030
5,32	2,222	—	0,617	0,310	0	0,629	< 0,1	0,192	0,0370
5,01	2,100	0,640	0,590	0,319	0	0,485	< 0,1	0,200	0,040
8,56	2,456	0,493	0,435	0,137	0	0,790	< 0,1	0,212	0,0228
6,73	2,094	0,593	0,552	0,163	0	0,585	< 0,1	0,216	0,032
5,32	2,002	0,516	0,466	0,160	0	0,400	< 0,1	0,242	0,0422
4,65	1,850	0,611	0,540	0,210	0	0,407	< 0,1	0,236	0,0371
7,66	2,840	0,616	0,532	0,184	0	—	< 0,1	0,278	0,053
7,53	2,926	0,799	0,726	0,222	0	—	< 0,1	0,180	0,034

Weinbaubezirk: Unterfranken.

a) Moste. (Prof. Dr. Medicus.) *Jahrgang 1897.*

Lfde. Nr.	Lage	Ein-geliefert	Specifisches Gewicht direct	Specifisches Gewicht corrigirt	Trocken-substanz %	Mineral-stoffe %	Säure %	Zucker %	Phosphor-säure %	Alkalinität der Asche cc Normalalkali	Gesammt-weinsäure %	Freie Weinsäure %	Zucker-freies Extract %
	Bürgerspital:												
1	Pfülben	14./10.	1,1017	1,1038	26,94	0,5592	1,38	21,57	0,0676	5,20	0,463	0	5,37
2	Lindlesberg	21./10.	1,0739	1,0808	19,77	0,4284	1,07	15,80	0,0737	4,10	0,445	0	3,97
3	Stein	6./11.	1,0910	1,0926	24,06	0,3264	0,952	20,96	0,0445	3,40	0,546	0,036	3,10
4	Schalksberg	7./11.	1,0859	1,0870	22,67	0,3312	0,937	19,43	0,0498	3,40	0,438	0	3,24
	Hofkeller:												
1	Schalksberg	28./10.	1,0929	1,0945	24,56	0,4436	0,952	20,50	0,0635	4,30	0,445	0	4,06
2	Schalksberg, Riesling	30./10.	1,0921	1,0932	24,32	0,2980	1,08	20,83	0,0443	3,00	0,55	0,103	3,49
3	Stein	2./11.	1,0990	1,1006	26,19	0,3672	1,09	21,88	0,0489	3,70	0,396	0	4,31
4	Leisten, Fels	4./11.	1,0953	1,0964	25,18	0,4060	0,937	21,78	0,0389	4,30	0,501	0	3,40
5	Stein, Riesling	4./11.	1,0908	1,0919	23,98	0,2924	0,817	20,89	0.0414	3,00	0,423	0	3,09
6	Aeusserer Leisten, Riesl.	6./11.	1,0891	1,0912	23,57	0,3132	0,930	20,50	0,0565	3,30	0,445	0	3,07
7	Innerer Leisten, Riesl.	8./11.	1,0901	1,0912	23,79	{0,2608 {0,2628	0,952	20,98	0,0414	2,90	0,478	0,043	2,81
8	Schlossberg	9./11.	1,0847	1,0863	22,38	0,3768	1,08	18,68	0,0422	4,10	0,378	0	3,70
	Juliusspital:												
1	Schalksberg	1./11.	1,0798	1,0830	21,15	0,3424	1,07	17,37	0,0507	3,60	0,373	0	3,78
2	Stein	5./11.	1,1028	1,1044	27,20	0,3456	1,02	23,42	0,0448	4,00	0,438	0	3,80
3	Rödelsee	7./11.	1,0722	1,0754	19,14	0,3856	0,930	15,89	0,0745	3,90	0,295	0	3,25

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Prof. Dr. Medicus.)

b) Weine. *Jahrgang 1896/1897.*

Lfde. Nr.	Lage	Eingeliefert	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Extract %	Mineralstoffe %	Freie Säure %	Polarisation °W.	Schwefelsäure (SO_3) %	Phosphorsäure (P_2O_5) %	Glycerin %	Flücht. Säure als Essigsäure berechn. %	Alkalinität der Asche cc Norm. KOH	Gesammtweinsäure %	Alkohol : Glycerin = 100 :	Invertzucker
Juliusspital:								**1896. III. Abstich.**								
1	Stein		0,9965	7,66	2,52	0,1926	0,615	± 0	0,0238	0,027	—	0,039	—	0,202	—	—
2	Rödelseo		0,9981	6,47	2,43	0,2874	0,5625	± 0	—	0,0513	0,529	0,038	-	0,157	8,19	—
Juliusspital:								**1897. I. Abstich.**								
1	Stein		1,0018	10,22	4,53	0,2152	0,802	— 1,6	0,0140	0,0345	1,175	0,0504	2,20	—	11,4	1,27
2	Schalksberg		0,9977	7,53	2,63	0,1964	0,592	— 0.1	0,0107	0,0313	0,8006	0,0372	2,00	—	10,6	—
3	Rödelsee		0,9974	7,73	2.64	0,3118	0,450	± 0	0,0144	0,0573	0,665	0,0360	2,60	—	8,6	—
Bürgerspital:																
1	Stein		0,9934	9,99	2,55	0.1910	0,480	± 0	0,0122	0,0309	0,8783	0,0237	1,94	—	8,7	—
2	Schalksberg		0,9962	9,06	2,79	0,2082	0,660	± 0	0,0053	0,0398	0,8836	0,025	2,10	—	9,7	—
3	Lindlesberg		0,9966	7,94	2,51	0,1842	0,600	— 0,1	0,0082	0,0338	0,7440	0,0348	1,80	—	9,3	—
Juliusspital:								**1897. II. Abstich.**								
1	Stein		1,0003	9,99	4,18	0,2298	0,592	— 1,5	0,0157	0,0343	1,1666	0,0552	2,10	0,123	11,6	1,09
2	Schalksberg		0,9978	6,93	2,69	0,217	0,667	± 0	0,0130	0,0320	0,7701	0,0510	—	0,202	11,1	0,139
3	Rödelsee		0,9974	7,42	2,62	0,3008	0,495	± 0	0,0146	0,0510	—	0,051	2,20	0,101	—	0,16
Bürgerspital:																
1	Stein		0,9939	9,42	2,56	0,201	0,600	± 0	0,0116	0,0250	—	0,0450	1,60	0,172	—	0,09
2	Schalksberg		0,9968	8,67	2,98	0,2326	0,757	± 0	0,0185	0,0392	—	0,066	1,55	0,150	—	0,12
3	Lindlesberg		0,9976	7,23	2,62	0,1972	0,750	± 0	0,0122	0,0340	—	0,057	1,40	0,161	—	0,13

Weinbaubezirk:
(Prof.

Jungweine. Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Bodenart	Specif. Gewicht	Alkohol	Extract
					g in 100*cc*	
1	Rixheim	—	—	0,9960	6,53	1,728
2	Steinbach	Elbling	Sandboden	0,9980	5,83	1,978
3	Thann (Rangen)	Sylvaner u. Grauklevner	Grauwacke	0,9979	6,53	2,150
4	Thann (Feld)	Elbling u. Gutedel	Kiesboden	0,9993	5,70	2,284
5	Uffholz	„	Kiesboden	0,9990	5,38	2,237
6	Ollweiler	—	—	0,9960	7,46	2,269
7	Gebweiler Spingel	Grauklevner, Traminer, Ortlieber, Elbling u. Gutedel	Buntsandstein	0,9973	6,86	2,113
8	Gebweiler Scheiwing		„	0,9946	8,70	2,287
9	Gebweiler	—	—	0,9956	7,73	2,204
10	Bergholz	—	—	0,9953	7,39	2,006
11	Rufach	Ortlieber, Elbling u. Gutedel	kalkhaltig. Lehm	0,9968	7,73	2,487
12	Rufach	„	„	0,9950	7,19	2,046
13	Westhalten	—	—	0,9955	6,79	1,875
14	Geberschweier (II)	verschiedene	Buntsandstein	0,9958	7,12	2,118
15	Geberschweier (I)	„	leichter Lehmboden mit Kalkstein	0,9949	8,0	2,254
16	Egisheim (II)	Ortlieber u. grosser Räuschling	Lehm u. Grundboden	0,9950	6,79	1,778
17	Colmar	Gutedel, Elbling, grosser Räuschling u. rothe Sorten	Ebener Grundboden	0,9953	6,86	1,754
18	Colmar	—	—	0,9969	7,33	2,344
19	Winzenheim	—	—	0,9939	8,07	1,908
20	Ammerschweier (I)	Ortlieber	geringe Lage, Sand-, u. Kiesboden	0,9961	7,26	2,125
21	Ammerschweier (II)	„	mittlere Lage, Grundboden ohne Lehm	0,9958	7,26	2,094
22	Ingersheim	—	—	0,9969	6,27	2,123
23	Beblenheim (I)	gemischter Satz	mittlere Lage, Kalkboden	0,9933	7,66	1,845
24	Beblenheim (II)	im Kalkboden Ortlieber, im Sandsteinboden Gutedel	Hügellage, Kalkboden u. mittlere Lage mit Sandsteinboden	0,9937	8,35	2,128
25	Beblenheim	—	—	0,9953	8,00	2,338
26	Reichenweier Zwicker	—	—	0,9938	8,00	2,029

sass-Lothringen.
rth.)

Jahrgang 1897.

…	Gesammt-Weinsäure	Asche	Gesammt-Alkalinität der Asche als K_2O	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure	Gerbstoff	Alkohol. Glycerin	Polarisation 200 mm Grade Wild
	Gramme in 100 *cc*									
5	—	0,1700	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0,1799	0,241	0,142	—	0,08	0,5675	0,0378	0,002	9,7	— 0,187
2	0,2218	0,241	0,112	—	0,11	0,614	0,0419	0,015	9,4	— 0,1496
2	0,1959	0,248	0,1245	—	0,05	0,563	0,0476	0,004	9,87	— 0,374
95	0,15	0,219	0,122	—	0,07	0,5437	—	0,002	10,1	— 0,2992
6	—	0,2380	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,2019	0,233	0,117	—	0,08	0,4721	0,0414	0,004	6,88	— 0,187
1	0,2457	0,276	0,1145	—	0,08	0,6286	0,0333	0,002	7,2	—
3	—	0,1950	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	0,1870	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,1879	0,245	0,1457	—	0,06	0,6390	0,0197	0,002	8,2	—
65	0,1959	0,200	0,117	—	0,05	0,5773	0,0153	0,002	8,0	— 0,2618
1	—	0,1850	—	—	—	—	—	—	—	—
25	0,2437	0,183	0,1095	—	0,06	0,5121	0,0192	0,003	7,1	— 0,0748
85	0,1879	0,186	0,1282	—	0,10	0,6424	0,0141	0,003	8,0	— 0,1496
2	0,1919	0,174	0,1007	—	0,02	0,5502	0,021	0,004	8,1	— 0,1870
8	0,2098	0,204	0,117	—	0,05	0,50	0,0243	0,015	7,2	— 0,1496
7	—	0,2730	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	0,1800	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,1181	0,283	0,142	—	0,07	0,6575	0,0384	0,005	9,0	— 0,187
9	0,124	0,236	0,122	—	0,06	0,630	0,0358	0,004	8,6	— 0,2992
0	—	0,2070	—	—	—	—	—	—	—	—
45	0,2457	0,182	0,1132	—	0,05	0,65	0,01792	0,002	8,4	— 0,2244
5	0,1979	0,210	0,117	—	0,05	0,6862	0,0268	0,002	8,2	— 0,1496
15	—	0,1780	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	0,1760	—	—	—	—	—	—	—	—

Weinbaubezirk: (Prof.

Jungweine. Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Bodenart	Specif. Gewicht	Alkohol	Extract
					g in 100	
27	Reichenweier Riesling	—	—	0,9946	8,77	2,337
28	Bergheim	—	—	0,9956	6,34	2,054
29	Oberehnheim (I) Kanton Stadtberg	Ortlieber u. Sylvaner	nördliche Lage, Lehmboden	0,9958	7,12	2,111
30	Wolxheim	Ortlieber	guter Grund- u. Lehmboden	0,9997	4,83	1,982
31	Wolxheim	Riesling, Sylvaner u Clevner	Kalksteinboden	0,9993	5,14	1,974
32	Kirchberg (1. Qualität)	Sylvaner, Elbling, Riesl.	stark kalkhaltig. Boden	0,9961	7,06	2,048
33	Scharrachbergheim (I)	Ortlieber, Sylvaner, Gutedel, Veltliner	leichter Steinbod. Gegen Westen	0,9964	6,47	1,972
34	Weissenburg (Platten)	Sylvaner, Gutedel, Riesl.	schwerer Boden	0,9974	6,93	2,203
35	Königsmachern	gewöhnliche weisse Rebsorten	weiss. Grundbod.	0,9964	5,57	1,911
36	Sierck	Elbling	rother Thonboden	0,9964	7,26	2,231
37	Gentringen	Riesling	Lehm. südöstlich	0,9967	6,73	2,134
38	Gentringen	gewöhnl. Weisswein	Lehm. Südosten	0,9967	6,14	2,18

Rothweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Bodenart	Specif. Gewicht	Alkohol	Extract
1	Steinbach	Riesling u. Burgunder	Sandboden	0,9999	6,47	2,603
2	St. Pilt	—	—	1,0001	7,19	3,324
3	Oberehnheim Kanton Stadtberg (II)	Mörchen	Südliche Lage, Kiesboden	0,9972	7,12	2,409
4	Kirchberg (II)	blauer Trollinger	Südabhang. Kalkhaltiger Humusboden	0,9987	6,14	2,244
5	Weissenburg (Bahnh.)	alter rother Satz	Sandboden mit Kalk	1,0015	6,34	3,209
6	Scy	Burgund., wenig Gutedel	Südliche Lage, Muschelkalk mässige Humusschicht	0,9973	6,99	2,300
7	Königsmachern (Stein)	Burgund., Gamey, Simoro	Sandboden mit Kies	0,9990	5,64	2,093
8	Gentringen	Burgunder	Lehm. Südosten	0,9974	6,14	1,976

Elsass-Lothringen.

Barth.)

Jahrgang 1897.

Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Asche	Gesammt-Alkalinität der Asche als K_2O	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure	Gerbstoff	Alkohol: Glycerin	Polarisation 200 mm Grade Wild
Gramme in 100 cc										
0,56	—	0,2020	—	—	—	—	—	—	—	—
0,59	—	0,2260	—	—	—	—	—	—	—	—
0,59	2,2019	0,207	0,117	—	0,09	0,6175	0,0248	0,002	8,6	— 0,1496
0,71	0,2777	0,2004	0,1282	—	0,07	0,4736	0,02278	0,001	9,8	— 0,2618
0,73	0,3335	0,206	0,1257	—	0,10	0,4337	0,0261	0,008	8,4	— 0,1496
0,67	0,1699	0,214	0,107	—	0,14	0,5362	—	0,008	7,5	— 0,1870
0,67	0,2637	1,2010	0,1295	—	0,11	0,5425	0,0220	0,002	8,3	— 0,3366
0,67	0,3006	0,2470	0,1545	—	0,08	0,6137	0,0270	0,005	8,8	—
0,63	0,2537	0,171	0,1107	—	0,11	0,5712	0,0179	0,002	10,2	— 0,3366
0,70	0,3016	0,1830	0,1195	—	0,09	0,6725	0,02764	0,002	9,2	— 0,1496
0,855	0,377	0,164	0,0995	0,06	0,06	0,59	0,0364	0,002	8,7	—
0,67	0,2138	0,213	0,1195	—	0,08	0,6512	0,0357	0,004	10,5	— 0,1870
0,81	0,15	0,262	0,124	—	0,09	0,521	0,0542	0,10	8,05	+ 0,1496
0,69	—	0,3930	—	—	—	—	—	—	—	—
0,60	0,138	0,291	0,1457	—	0,05	0,5762	0,0427	0,01	8,0	— 0,2240
0,905	0,3894	0,212	0,1345	—	0,10	0,4237	0,0249	0,05	6,8	—
0,67	0,2298	0,341	0,192	—	0,08	0,6002	0,0269	0,05	9,4	— 0,187
0,49	0,1819	0,265	0,1295	—	0,20	0,6337	0,0432	0,10	9,0	— 0,2618
0,55	0,1939	0,284	0,177	—	0,13	0,4875	0,0340	0,10	8,6	— 0,374
0,525	0,2138	0,265	0,1545	—	0,06	0,5140	0,0280	0,015	8,3	—

Weinbaubezirk:
(Prof.

Weissweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Bodenart	Specif. Gewicht	Alkohol g in 100 cc	Extract g in 100 cc
1	Thann (Rangen)	Sylvaner u. Grauclevner	—	0,9965	6,86	2,158
2	Thann (Blosen)	Elbling u. Gutedel	Lehmboden	0,9958	7,87	2,422
3	Uffholz	Elbling u. Gutedel	Kiesboden	0,9979	5,89	2,04
4	Gebweiler	Grauklevner, Traminer, Ortlieber, Elbling u. Gutedel	Buntsandstein	0,9987	5,08	2,2130
5	Scheiwing		„	0,9967	6,79	2,2530
6	Rufach (No. 1.)	Ortlieber, Elbling u. Gutedel	kalkhaltig. Lehm	0,9980	5,57	2,1530
7	„ (No. 2.)	„	„	0,9971	5,7	2,0330
8	Geberschweier (I)	verschiedene	leichter Lehmboden mit Kalkstein	0,9978	7,19	2,616
9	„ (II)	„	Buntsandstein	0,9999	4,95	2,314
10	Egisheim (I)	Ortlieber u. grosse Räuschling	Sand u. Grundboden	0,9987	5,89	2,258
11	„ (II)	„	Lehmboden	0,9990	5,7	2,16
12	Colmar	Gutedel, Elbling u. grosse Räuschling u. rothe Sorten	Ebener Grundboden	0,9976	5,89	1,848
13	Ammerschweier (I)	Ortlieber, Gutedel	geringe Lage, Sand u. Kiesboden	1,0008	5,57	2,518
14	„ (II)	„	Mittlere Lage, Grundboden, ohne Lehm	0,9975	6,21	2,370
15	Bebelnheim (I)	gemischter Satz	Mittlere Lage, Kalkboden	0,9970	6,47	2,1590
16	(II)	meist Gutedel	Mittl-Lage, Sandsteinboden	0,9958	7,26	1,970
17	Oberehnheim Kanton Stadtberg (3)	Ortlieber u. Sylvaner	Südliche Lage, Kiesboden	0,9969	6,4	2,04
18	Kirchberg (1. Qualit.)	Sylvaner, Elbling, Riesling, Clevner	Gegen Süden geneigt, stark kalkhaltiger Bergabhang	0,9970	6,73	2,068
19	„ (2. Qualit.)	Blauer Trollinger	Südabhang, kalkhaltig. Humusboden	0,9975	5,89	2,0410
20	Wolxheim	gem. Knipperle	Starker Grund- u. Lehmboden	0,9981	5,45	2,087
21	„	Riesling	Schwarzkalkboden u. Rothstein	0,9980	5,76	2,0710
22	Scharrachbergheim (I)	Knipperle, Sylvaner, Süssling, Härthotsch	Leichter Steinboden, gegen Westen	0,9984	5,76	2,0650
23	„ (II)	Knipperle, Sylvaner, Süssling		1,0008	4,53	2,2590
24	Kleeburg	meist Sylvaner, Elbling	schwerer Thonboden, südwestlicher Abhang	1,0012	5,01	2,2810
25	Sierck	Elbling	leichter Kalksteinboden	0,9964	7,26	2,2310
26	Gentringen	Riesling	—	0,9982	5,08	1,6850

Rothweine.

Laufende Nummer	Gemarkung	Traubensorte	Bodenart	Specif. Gewicht	Alkohol g in 100 cc	Extract g in 100 cc
1	Oberehnheim Kanton Stadtberg (4)	Mörchen	Südliche Lage, Kiesboden	0,9983	6,79	2.6130
2	Weissenburg	Burgunder	Sandboden mit Kalkboden	0,9970	7,46	2,4550
3	Scy	Burgunder, Gutedel wenig!	gegen Süden Muschelk. mässige Humusschicht	0,9943	7,87	1,8630

...sass-Lothringen.

...th.)

Jahrgang 1896.

	Gesammt-Weinsäure	Asche	Gesammt-Alkalinität der Asche als H_2O	Freie Weinsäure	Zucker	Glycerin	Phosphorsäure	Gerbstoff	Alkohol. Glycerin	Polarisation 200 mm Grade Wild
	Gramme in 100 *cc*									
35	0,2477	0,221	0,0807	—	0,10	0,6314	0,0391	0,003	9,2	— 0,2244
15	0,14	0,230	0,1132	—	0,07	0,7100	0,0402	0,002	9,02	— 0,3366
25	0,2118	0,2290	0,082	—	0,06	0,4967	0,0414	0,001	8,4	— 0,187
l	0,2258	0,2632	0,0995	—	0,11	0,5097	0.0481	0,004	10,0	— 0,1122
l	0,2338	0,230	0,1107	—	0,09	0,5214	0,0396	0,002	7,6	— 0,1494
3	0,2457	0,250	0,112	—	0,05	0.5111	0,0179	0,002	9.1	— 0,0374
l	0,1679	0,2370	0,1157	—	0,08	0,5090	0,0307	0,003	8.9	— 0,187
75	0,156	0,257	0,1295	—	0,07	0,6176	0,0294	0,003	8,5	— 0,1496
35	0,2158	0,2370	0,1295	—	0,07	0,4424	0,0371	0,002	8,9	— 0.0748
05	0,2018	0,246	0,1082	—	0,08	0,5517	0,0256	0,002	9,3	— 0,2992
)	0,2497	0,212	0,0695	0.028	—	0,4962	—	—	8,7	—
l	0,2893	0,18	0,0995	—	0,05	0,4090	0,0188	0,002	6,9	— 0,3366
7	0,1899	0.310	0,137	—	0,08	0,5448	0,041	0,001	9,7	-- 0,374
9	0,1779	0,268	0,0907	—	0,10	0,6269	0,0422	0,001	10,0	— 0,1496
7	0,2358	0,228	0,1039	—	0,09	0,57	0,0249	0,002	8,8	— 0,187
15	0,2098	0,206	0,1007	—	0,10	0,5613	0,0246	0,002	7,6	— 0,2618
25	0,2178	0,2130	0,1007	—	0,10	0,5787	0,0300	0,007	9,0	— 0,1870
45	0,2098	0,2150	0,087	—	0,10	0,5625	0,0340	0,006	8,3	— 0,1496
1	0,2138	0,2050	0,1007	—	0,15	0,5037	0,0314	0,006	8.5	— 0,187
4	0,2936	0,206	0,0895	0,0181	0,10	0,5677	0,0205	0,004	10,4	— 0,187
9	0,2817	0,1990	0,092	—	0,10	0,5312	—	0,008	7,2	— 0,187
0	0,2417	0,1990	0,112	—	0,10	0,5287	0,0181	0,002	9,1	— 0,187
3	0,2218	0,2510	0,137	—	0,11	0,4395	0,0232	0,002	9,7	— 0,2992
2	0,2796	0,230	0,0845	0,01	0,11	0,4450	0,0154	0,002	8,8	—
0	0,3016	0,1830	0,1195	—	0,09	0,6725	0,0184	0,002	9,2	— 0,1496
3	0.3415	0,184	0,0995	0,024	0,06	0.4275	0,0166	0,005	8,41	— 0,0374°W
65	0,1679	0,278	0,1045	—	0,10	0,5437	0,044	0,01	8,0	— 0,2618
6	0,2757	0,236	0,0845	0.006	0,10	0,6650	0,0256	0,05	8.9	— 0,1122
45	0,2198	0,1690	0.0882	—	0,15	0,5425	0,022	0,05	6,8	— 0,2244

Gesammtübersicht ü

Weinbaubezirk	Zahl der untersucht. Proben	Specifisches Gewicht	Gram Zucker (Invertzucker)	Extr
Rheinhessen (Mayrhofer)	101 resp. 38	1,060–1,1494[1])	13,36–39,12[1])	16,55–:
Rheinhessen (Koch)	178	1,055–1,163	—	—
Bergstrasse, Oberhessen und Odenwald	71	1,0415–1,1100	8,36–23,95	10,90–
Mosel und Saar	96	1,050–1,119	11,37–26,13	—
Rheinpfalz	124	1,0315–1,171	6,17–35,98	8,06–
Lindau	7	1,039–1,068	—	—
Württemberg	14	1,0648–1,080	11,92–16,41	17,03–
Unterfranken (Omeis)	37	1,0303–1,1045	—	7,83–
Unterfranken (Medicus)	15	1,0722–1,1028	15,80–23,42	14,14–

Weinbau-bezirk	Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Auf 100 Alkohol Glycerin	Extract %	Miner stoff %
Rheinhessen	26	—	5,38–10,07	5,88–11,78	1,95–3,18	0,190–(
Bergstrasse, Oberhessen u. Odenwald	44	0,9916–0.9988	5,89–10,69	6,76–12,91	1,7784–2,6276	0.1896–(
Mosel u. Saar	25	0,9925–0,9983	6,02–10,07	7,0–13,3	1,765–3,17	0,12–(
Rheinpfalz	17	0,9932–1,0509	7,09–10,68	6,74–12,72	1,89–17,16	0,166–(
Baden	18	0,9948–0,9998	5,20–8,70	—	1,81–2,72	0,175–(
Unterfranken (Omeis)	62	0,9933–1,0014	3,93–10,14	7,5–11,8	1,820–4,013	0,128–(
Unterfranken (Medicus)	12	0,9934–1,0018	6,93–10,22	8,6–11,6	2,51–4,53	0,1842–(
Elsass-Lothringen weiss	38	—	4,83–8,70	7,2–10,3	1,728–2,487	0,164–(
Elsass-Lothringen roth	8	—	5,04–7,12	6,8–9,4	1,976–3,324	0,212–(

[1]) Bei der zuckerreichsten Probe liegt keine Bestimmung des specifischen Gew vor, deshalb ist in Wirklichkeit das Maximum des specifischen Gewichtes und Ex höher als oben angegeben.

den Jahrgang 1897.

Moste.

in 100 Cubikcentimetern				
Nicht-zucker	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Mineral-bestandtheile
—	0,66—1,29	0,315—0,66	0,006—0,038	0,24—0,67
—	0,70—1,60	—	—	—
2,18—5,07	0,80—1,609	—	0—0,216	0,218—0,536
—	0,885—1,875	—	—	—
1,87—9,06	0,70—2,13	—	—	0,218—1,022
—	0 78—1,13	—	—	—
—	1,12—1,61	—	—	0,194—0,408
—	0.741—1,424	—	—	0,238—0,420
2,81—5,37	0,817—1,38	0,295—0,55	0—0,103	0,262—0,559

Weine.

Auf 100 Extract Mineral-stoffe	Freie Säure %	Ausnahmen: Berechnet auf 100 Weine wurde beobachtet in Weinen											Bei den Weinen mit weniger als 0,4 Säure ist das Extract mindestens:
		Extractrest (Extract — Säure) unter 1	Mehr als 10 Glycerin auf 100 Alkohol	Weine bei mehr als 0,5 Gesammtglycerin u. mehr als 10 Glycer. auf 100 Alkohol			Weniger als 0,14 Mineralstoffe	Auf 100 Extract Mineralstoffe				Weniger als 0,4 freie Säure	
				Weniger als 1,8 *g* Extract	Weniger als 1 glycerinfreies Extract	Mehr Glycerin als 2/3 des Extractes — nichtflüchtige Säure		Mehr als 12	Mehr als 11	Weniger als 9	Weniger als 8		
,79—13,73	0,42—0,994	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,66—18,08	0,4350—1,0500	0	4,5	0	0	0	0	34	52,3	4,5	0	0	—
—	0,435—0,9675	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,59—1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,54—1,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,3—12,7	0,493—1,036	0	21,8	0	0	0	5	1,6	3,3	76,6	61,6	0	—
4,7—11,7	0,450—0,802	0	33	0	0	0	0	0	16,6	83,3	75	0	—
—	0,49—0,92	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,49—0,905	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

(Prof. Barth.)

Maximal-, Minimal- und Mittelwerthe aus den statistischen Weinuntersuchungen.

1897er Weissweine:	Maximum	Minimum
Alkohol:	8,70 Gebw. Scheiwing	4,83 Wolxheim. Zw.
Extract:	2,487 Rufach	1,728 Rixheim Zw.
Freie Säure:	0,92 „	0,49 Steinbach Elbling
Asche:	0,2830 Ammerschweier I	0,164 Gentringen
P_2O_5:	0,0476 Thann Feld	0,0141 Geberschweier
Alkohol. Glycerin:	10,5 Gentringen	7,2 Colmar
Säurefreies Extract:	1,777 Reichenweier-Riesling	1,158
1897er Rothweine:		
Alkohol:	7,12 Oberehnheim	5,64 Königsmachern
Extract:	3,324 St. Pilt	1,976 Gentringen
Freie Säure:	0,905 Oberehnheim	0,49 Scy
Asche:	0,393 St. Pilt	0,212 Kirchberg
P_2O_5:	0,0542 Steinbach	0,0249 „
Alkohol. Glycerin:	9,4 Weissenburg	6,8 „
Säurefreies Extract:	2,63	1,45
1896er Weissweine:		
Alkohol:	7,87 Thann Blosen	4,53 Scharrachbergheim
Extract:	2,422 „ „	1,6850 Gentringen
Freie Säure:	1,07 Ammerschweier	0,615 Beblenheim II
Asche:	0,310 „	0.1830 Sierck
P_2O_5:	0,0481 Gebweiler	0,0154 Kleeburg
Alkohol. Glycerin:	10,4 Wolxheim Knipperle	7,2 Wolxheim Riesling
Säurefreies Extract:	1,74 Geberschweier	1,038 Colmar
1896er Rothweine:		
Alkohol:	7,87 Scy	6,7 Oberehnheim
Extract:	2,613 Oberehnheim	1,8630 Scy
Freie Säure:	0,665 „	0,545 „
Asche:	0,278 „	0,1690 „
P_2O_5:	0,044 „	0,022 „
Alkohol. Glycerin:	8,9 Weissenburg	6,8 „
Säurefreies Extract:	1,948 Oberehnheim	1,318

Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex.

Von

J. L. C. Schroeder van der Kolk.

In meiner Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung [1]), die an erster Stelle für den Chemiker bestimmt war, habe ich auch eine Methode angegeben zur Bestimmung der Brechungsindices der chemischen Substanzen.

Im verflossenen Jahre habe ich die Methode verbessert und im Laboratorium der Polytechnischen Schule bei den praktischen Uebungen und Untersuchungen für Mineralbestimmungen anwenden lassen. Sie hat sich in vielen Fällen als nützlich erwiesen, weshalb ich hier die Tabellen mit einer kurzen Erläuterung dem Druck übergebe.

Die mechanisch beigemengten Substanzen, die sogenannten Einschlüsse, legen der Bestimmung der Mineralien oft nicht unerhebliche Schwierigkeiten in den Weg.

Einmal ist es die Härte, deren Bestimmung durch die Einschlüsse erschwert wird, besonders wenn das zu prüfende Mineral nur in ganz kleinen Körnern auftritt, so dass es nicht direct darauf untersucht werden kann, ob es von den Mineralien der Härtescala geritzt wird.

Zweitens wird die Bestimmung des specifischen Gewichts beeinträchtigt; zwar hilft hier oft die Methode der schweren Flüssigkeiten; leider sind jedoch recht viele Mineralien bedeutend schwerer als die bequem zu handhabenden schweren Flüssigkeiten.

---

[1]) Diese Zeitschrift **37**, 525, auch als Sonderabdruck unter dem Titel „Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung" in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden erschienen. Preis 2 Mark.

Schliesslich hat auch die chemische Analyse mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen, nicht nur wegen der Einschlüsse, sondern auch weil häufig ganz verschiedene Mineralien qualitativ dieselbe Zusammensetzung besitzen. Auch der Dimorphismus ist hier ein ungebetener Gast.

Die in dieser Anleitung gebotene Methode hat zweifelsohne auch ihre Fehler; dagegen ist sie jedoch recht oft verwendbar, wo die anderen Methoden versagen. Es ist ja selbstverständlich, dass der Brechungsindex sowohl von den Einschlüssen unabhängig ist, als auch uns im Fall des Dimorphismus nicht im Stich lässt.

Bei der praktischen Anwendung muss die Methode zwei Forderungen genügen; sie soll auch bei den kleinsten Fragmenten verwendet werden können und sie soll sehr wenig Zeit rauben.

In meiner Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung habe ich eine derartige Methode ausgearbeitet für die Bestimmung des Brechungsindex chemischer Substanzen.

Die Möglichkeit, einen durchsichtigen Krystall unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte sehen zu können, beruht meistens auf dem Unterschied der Brechungsindices des Krystalls und des ihn umgebenden Mediums. In Folge dieses Unterschieds zeigen die Krystalle die bekannten Ränder totaler Reflexion. Diese schwarzen Ränder sind um so breiter, je mehr die Brechungsindices beider Körper, das heisst des Krystalls und des ihn umgebenden Mediums von einander verschieden sind. Die Quarzkörner des gewöhnlichen Sandes besitzen daher, wenn man sie ganz trocken unter dem Mikroskop beobachtet, schwarze Ränder von beträchtlicher Breite; die Erscheinung tritt zumal dann auf, wenn man den Condensor zuvor entfernt hat. Die bequeme Beobachtung wird sogar von dieser Umrandung in hohem Maasse beeinträchtigt. Sobald man die Körner aber mit einem Tropfen Wasser anfeuchtet, werden die Ränder bedeutend schmäler, da der Brechungsindex des Wassers weniger von demjenigen der Körner verschieden ist. Die Totalreflexion wird schliesslich kaum merklich, wenn wir die Körner in Nelkenöl legen. Wäre daher der Brechungsindex des Nelkenöls bekannt, so wäre dies ebenfalls, wenn auch nur annähernd, mit dem Brechungsindex des Quarzes der Fall. Es leuchtet weiter ein, dass man aus diesen Thatsachen eine schnelle, wenn auch nicht sehr genaue Methode zur Bestimmung des Brechungsindex herleiten kann. Dazu brauchen wir uns nur eine ganze Reihe von Flüssigkeiten herzustellen, deren Brechungsindex genau be-

kannt ist. Wenn wir jetzt den Brechungsindex eines mikroskopischen Krystalls bestimmen wollen, so arbeiten wir anfangs noch mit dem Condensor. Die Methode ist alsdann entschieden weniger empfindlich, ein nicht zu unterschätzender Vortheil, denn der Krystall wird dem zu Folge leichter zum Verschwinden gebracht. Sobald wir aber nach diesem Verfahren einen Annäherungswerth für den Index erhalten haben, wird der Condensor ausgeschaltet. Der Krystall erscheint meistens sofort wieder, so dass wir die Grenzen jetzt enger ziehen können. Wollen wir einen noch höheren Grad der Genauigkeit erreichen, so brauchen wir nur eine recht enge Blende einzuschieben, und der Krystall wird von Neuem sichtbar. Würden wir die Genauigkeit noch weiter treiben wollen, so wäre nach monochromatischem Licht zu greifen. Mittelst des Polarisators ist es nach dieser Methode möglich, bei den anisotropen Krystallen die Indices der beiden Strahlen zu bestimmen u. s. w.

Die in den obigen Zeilen angedeutete Methode hat aber die Unannehmlichkeit, dass man während des Suchens zwar weiss, dass man den Index noch nicht getroffen hat, dabei aber immer im Ungewissen ist, ob man mehr nach oben oder mehr nach unten suchen soll. Wenn man also einmal nicht glücklich ist in der Wahl der Flüssigkeiten, so kann das Auffinden des Index eine ziemlich langweilige Beschäftigung werden.

Dem eben genannten Fehler ist glücklicher Weise leicht abzuhelfen. Den Ausgangspunkt hierzu hat eine Beobachtung geliefert, welche in der eben citirten »Anleitung« in Bezug auf Salmiak erwähnt ist[1]).

»Da die Dispersion der verschiedenen Farben für beide Stoffe (für Salmiak und für Schwefelkohlenstoff) sehr verschieden ist, so verschwinden die Krystalle nicht für alle Farben gleichzeitig; es entstehen also mehr oder weniger lebhaft colorirte Ränder.« Auf diese Erscheinung wird weiter unten zurückgegriffen werden.

Die verbesserte Methode beruht auf der Ablenkung eines Lichtstrahls mittelst eines Prismas. Die Verwendbarkeit jener bekannten Methode in unserem speciellen Fall beruht ihrerseits wieder auf der Thatsache, dass die einzelnen Körner eines gepulverten Minerals sich fast immer am Rande auskeilen, also gleichsam prismatische Ränder besitzen.

---

1) Diese Zeitschrift **37**, 568.

Zur Verdeutlichung des Princips seien hier einige einfache Versuche erwähnt.

Erster Versuch.

Monochromatisches Licht; Polarisator und Condensor werden entfernt; es wird ein schwaches Objectiv gewählt; das Licht fällt senkrecht ein. Zwei theoretisch verschiedene Fälle lassen sich unterscheiden, entweder besitzt das Mineralkörnchen einen grösseren oder einen kleineren Brechungsindex als die umgebende Flüssigkeit. Die Erscheinung ist in beiden Fällen dieselbe, nicht aber die Erklärung. Besitzt nämlich das Körnchen den höheren Index, so werden die Strahlen, welche den Rand desselben durchsetzt haben, nach ihrem Austritt convergiren und, weil wir ein schwaches, also nur einen geringen Lichtconus umfassendes Objectiv benutzt haben, so werden jene Randstrahlen nicht in das Objectiv hineintreten, sondern divergirend an demselben vorüber gehen (Figur 1). Der Rand des Körnchens wird also bei der benutzten geringen Vergrösserung dunkel sein. Denselben dunkelen Rand werden wir im entgegengesetzten Fall beobachten. Wenn nämlich der Index des Körnchens kleiner ist als der des umgebenden Mediums, so werden die Randstrahlen sofort divergiren und erst recht nicht in das Objectiv gelangen. (Figur 2). Aus diesem Versuch können wir also nur schliessen, dass die Indices des Körnchens und der Flüssigkeit von einander verschieden sind, nicht aber welcher von beiden der grössere ist.

Zweiter Versuch.

Die Anordnung ist fast dieselbe, nur fällt das Licht mittelst des excentrisch gestellten Spiegels schief ein, z. B. von rechts unten nach links oben. Wieder werden wir zwei Fälle unterscheiden, je nachdem das Körnchen einen grösseren oder einen kleineren Index besitzt als die Flüssigkeit. Jetzt aber sind die beiden Fälle nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch zu unterscheiden. Ist der Index des Körnchens der grössere, so werden die beiden Randstrahlen, der rechte und der linke (Figur 3), zwar wieder convergiren, der linke wird sich jedoch nach dem Verlassen des Körnchens in einer mehr oder weniger verticalen Richtung fortpflanzen, der linke Rand des Körnchens wird also hell sein, während der rechte Rand, wie bei dem ersten Versuch, dunkel bleiben wird. Gerade das Entgegengesetzte trifft dagegen ein, falls der Index des Körnchens der kleinere ist. Im letzteren Fall wird der linke Rand dunkel, der rechte dagegen hell (Figur 4).

Dritter Versuch.

Die schiefe Incidenz wird nicht erreicht durch die schiefe Stellung des Spiegels, sondern indem wir den Condensor einschalten und mittelst eines opaken Schirms die Mitte und den linken Theil des Lichtkegels abfangen (Figur 5). Das Resultat ist fast dasselbe, das Arbeiten im Allgemeinen etwas bequemer. Wir werden hinfort denjenigen Rand des Körnchens, der dem Schirm (ein Platin- oder auch ein Aluminiumblech) am nächsten ist, den Vorderrand des Körnchens nennen; wir erhalten jetzt die folgende Regel:

Wenn der Vorderrand des Körnchens hell ist, so ist der Brechungsindex des Körnchens grösser als derjenige der Flüssigkeit.

Bei der Methode des dritten Versuchs wissen wir also jeden Augenblick, ob wir den richtigen Index entweder mehr nach oben oder mehr nach unten zu suchen haben. Ob wir nahe daran sind, ihn gefunden zu haben, wissen wir nach dem bis jetzt Gesagten noch nicht.

Letzteres lehrt uns das weisse, nicht monochromatische Licht.

Die Dispersion für die verschiedenen Farben ist nämlich im Allgemeinen für die Flüssigkeiten eine viel bedeutendere als für die festen Substanzen. Wenn also die Indices des Körnchens und der Flüssigkeit zum Beispiel für gelbes Licht dieselben sind, so wird für rothes Licht das Körnchen einen höheren Index haben als die Flüssigkeit, für blaues Licht dagegen einen niedrigeren. Der Vorderrand des Körnchens wird also roth, der Hinterrand dagegen blau sein, sobald die Indices für gelbes Licht dieselben sind (Figur 6). Die bunten Ränder werden jedoch nicht nur dann auftreten, wenn die Indices des Körnchens und der Flüssigkeit für gelbes Licht absolut genau denselben Werth besitzen, sondern auch schon, wenn sie unter einander nicht zuviel differiren.

Die verschiedenen Verhältnisse zwischen den Indices des Körnchens und der Flüssigkeit und die mit ihnen zusammenhängenden Erscheinungen lassen sich leicht in einem einzigen einfachen Versuch vorführen.

Vierter Versuch.

Zum Versuchsmineral wird pulverisirter Baryt gewählt (Index etwa 1,64), zur Flüssigkeit eine Mischung zweier Flüssigkeiten, deren Indices unterhalb, beziehungsweise oberhalb derjenigen des Baryts gelegen sind. Zu unserem Zweck sind Benzol (Index etwa 1,50) und Jodmethylen (Index etwa 1,74) gut geeignet. Das Benzol ist sehr flüchtig, verschwindet also ziemlich schnell aus der Mischung, während das Jodmethylen zu-

rückbleibt. Der Index der Mischung ändert sich also continuirlich und wird immer höher. Am Anfange des Versuchs ist er unter demjenigen des Körnchens, am Ende dagegen oberhalb.

Der Versuch kann mittelst einer graphischen Darstellung bequem erläutert werden. In Figur 7 geben die Abscissen die Zeit an, die Ordinaten den Brechungsindex. Die Indices des Körnchens bleiben während des ganzen Versuchs constant für Blau und für Roth; sie werden deshalb durch zwei horizontale Linien angedeutet. Das Steigen der Indices der Flüssigkeit wird dagegen durch zwei parallele, nach der rechten Seite ansteigende Linien zum Ausdruck gebracht. Wegen der grösseren Dispersion der Flüssigkeit haben die letzteren ausserdem eine grössere verticale Distanz. Im Anfange des Versuchs, im Zeitpunkt t_1 sind alle Indices des Körnchens höher als diejenigen der Flüssigkeit; im Augenblicke t_2 besitzen beide für Blau denselben Index, für Roth jedoch ist derjenige des Körnchens noch immer der höhere; im Zeitpunkt t_3 besitzt das Körnchen für Roth einen höheren, für Blau dagegen einen niedrigeren Index als die Flüssigkeit; im Augenblick t_4 werden die Indices für Roth einander gleich, während schliesslich im Zeitpunkt t_5 alle die Indices des Körnchens kleiner sind als diejenigen der Flüssigkeit.

Die Erscheinungen aber sind die folgenden:

Von t_1 bis t_2 Vorderrand hell, Hinterrand dunkel.

Von t_2 bis t_4 Vorderrand roth, Hinterrand blau.

Von t_4 bis t_5 Vorderrand dunkel, Hinterrand hell.

Die Periode der bunten Ränder dauert also um so länger, je nachdem die Dispersion der Flüssigkeit die Dispersion des Körnchens in bedeutenderem Maasse übertrifft. Ist die Dispersion für beide nur wenig verschieden (Figur 8), so nähern sich die Linien t_2 und t_4 einander, und die Periode der bunten Ränder erhält eine immer kürzere Dauer. Falls die Dispersion beider dieselbe ist, so entstehen gar keine bunten Ränder; wenn schliesslich die Dispersion des Körnchens eine grössere wäre als die der Flüssigkeit, so würde die Erscheinung eine umgekehrte werden; der Vorderrand nicht roth, sondern blau, der Hinterrand nicht blau, sondern roth.

Die Versuche im monochromatischen Lichte lehrten uns also nur, dass wir den richtigen Index entweder mehr nach oben oder mehr nach unten zu suchen hatten, nicht aber, ob der richtige Index in der Nähe war. Für letzteres sind die bunten Ränder empfindliche Indicatoren.

Die angedeutete Methode lässt sich ohne weiteres bei den isotropen Mineralien verwenden; das Pulver darf so fein sein, dass man mit einem nicht zu kräftigen Objectiv (zum Beispiel Zeiss A) noch eben einen Vorder- und einen Hinterrand an den Körnchen zu unterscheiden im Stande ist. Bei Woll- und Leinenfasern lässt sich in dieser Weise der Brechungsindex noch ganz gut bestimmen.

Bedeutend schwieriger verhält sich die Sache bei den anisotropen Mineralien; hier brauchen wir den Polarisator und müssen das Körnchen in eine der Auslöschungslagen bringen und jetzt einen nach dem anderen die beiden bestimmbaren Indices suchen. Der mittlere Index $\frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$ ist hier eine unbrauchbare Grösse; denn wenn wir den Calcit als Beispiel wählen, so ist der ordinäre Index 1,66 und dieser lässt sich ja auch richtig bestimmen, der mittlere Index dagegen, nämlich $\frac{2\omega+\varepsilon}{3}=1,60$, tritt nur in ganz besonderen Fällen thatsächlich auf und hat mit den Erscheinungen unter dem Mikroskop nur wenig zu schaffen. Es handelt sich für unseren Zweck dagegen um die Indices ω und ε, oder im Allgemeinen um α, β und γ. Es ist aber nicht gut möglich, die letzteren aus den üblichen Angaben $\frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$; $\gamma-\alpha$; $\gamma-\beta$; $\beta-\alpha$ genau herzuleiten. Dagegen lassen sich umgekehrt die Grössen $\frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$; $\gamma-\alpha$; $\gamma-\beta$ und $\beta-\alpha$ für einen Jeden, der das Subtrahiren und Dividiren versteht, sehr leicht aus den Indices α, β und γ herleiten.

Wir werden also in dem Nachfolgenden immer versuchen, die Indices selbst, so weit es angeht, zu bestimmen. Unter den anisotropen Mineralien geschieht solches am leichtesten bei den optisch einachsigen.

Optisch einachsige Mineralien.

Bei den optisch einachsigen Mineralien gilt es, sowohl den ordinären als den extraordinären Strahl zu bestimmen. Den ersten zu finden hält nicht schwer, wenn wir nur das Körnchen in diejenige der beiden Auslöschungslagen bringen, wo nur der ordinäre Strahl sich fortpflanzt. Der ordinäre Index ist mehr oder weniger leicht an den folgenden Eigenschaften kenntlich:

Er besitzt bei allen Körnchen, welche Lage sie auch haben mögen, dieselbe Grösse.

Die bunten Farben sind viel lebhafter als die des extraordinären Strahls.

Die letztere Eigenschaft ist nicht constant, sondern tritt nur bei einigermaassen bedeutender Doppelbrechung auf. Die Erklärung wird am Besten bei der Besprechung des extraordinären Index gegeben.

Im Grossen und Ganzen können wir sagen, dass der extraordinäre Index auf eine ähnliche Weise bestimmt wird wie der ordinäre; dem ist auch so, doch gibt es beim extraordinären Index noch einige besondere Schwierigkeiten. Zwar können wir mittelst des Polarisators den ordinären Strahl eliminiren; es bleibt aber noch immer die Unannehmlichkeit bestehen, dass es nicht nur einen einzigen, der Grösse nach ganz bestimmten extraordinären Index gibt, sondern unendlich viele, da ja dieser Index mit der Fortpflanzungsrichtung des Strahls seine Grösse ändert. Weil nun, wegen der mehr oder weniger runzeligen und unebenen Oberfläche des Körnchens, die sich durch den Rand des Körnchens fortpflanzenden Strahlen nicht sämmtlich ihren Parallelismus beibehalten, so besitzen die verschiedenen, den Rand durchsetzenden Strahlen verschiedene Brechungsindices; die Ursachen für die oben beschriebenen Erscheinungen der bunten Ränder und so weiter sind also nur unvollständig vorhanden, die Erscheinungen sind mehr oder weniger gestört, eine Eigenthümlichkeit, welche bisweilen den extraordinären vom ordinären Index unterscheiden lässt. Es versteht sich übrigens, dass die beiden Strahlen mittelst des Achsenbildes im convergenten polarisirten Licht, oder auch mittelst der Halbkugel [1]) von einander zu unterscheiden sind. Es ist noch zu bemerken, dass in denjenigen Fällen, wo das optische Zeichen wegen einer überaus kräftigen Doppelbrechung nach den üblichen Methoden nur schwierig zu bestimmen ist, indem selbst mit dem Quarzkeil in dem Weiss höherer Ordnung keine Farbenänderung sich hervorrufen lässt, dass in solchen Fällen das optische Zeichen sich nach der eben beschriebenen Methode gerade sehr leicht bestimmen lässt, gerade weil die beiden Indices eine bedeutende Differenz aufweisen.

Der extraordinäre Strahl ist häufig kenntlich an der Eigenschaft, dass er für die verschiedenen Körnchen einen verschiedenen Index besitzt. Damit man aber den eigentlichen (extremen) ε findet und damit die Grösse ω-ε, soll man mehr als ein einziges Körnchen untersuchen.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 560.

Optisch zweiachsige Mineralien.

Bei den zweiachsigen Mineralien haben wir es bekanntlich mit drei Brechungsindices zu thun. Der sogenannte mittlere Brechungsindex, das heisst $\frac{\alpha + \beta + \gamma}{3}$ ist auch hier wieder nicht brauchbar, doch ist es andererseits für die Praxis meistens überflüssig, alle drei Indices zu bestimmen.

Wir wollen jedoch anfangen mit dem Fall, dass wir einmal alle drei Indices kennen lernen wollten. Wir fangen sodann an, bei mehreren Körnchen den grössten und den kleinsten Index zu bestimmen; der Maximum- beziehungsweise der Minimumwerth gibt uns die beiden Indices γ beziehungsweise α. Es handelt sieh jetzt nur noch darum, den Index β zu finden. Dazu suchen wir ein Körnchen mit centralem Austritt einer optischen Achse; ein solches Körnchen liefert uns bekanntlich den Index β. Sodann wissen wir nicht nur die drei Hauptbrechungsindices, sondern auch das optische Zeichen, sowie ausserdem die Stärke der Doppelbrechung.

Für die Praxis ist es jedoch meistens einfacher, nur die beiden äussersten Indices α und γ zu ermitteln und im convergenten polarisirten Lichte aus dem Achsenbild das Zeichen zu bestimmen. Ausserdem nähern sich die zweiachsigen Mineralien sehr häufig den einachsigen, indem der Achsenwinkel oft ziemlich klein ist; in jenem Falle spielen zwei der drei Indices oft zusammen, was die bunten Ränder betrifft, die Rolle eines ordinären Index. Falls dagegen die drei Werthe unter einander sehr verschieden sind, der Achsenwinkel also etwa 90^0 beträgt, so sind alle Indices in hohem Grade »extraordinär« und aus dem früher erwähnten Grunde treten die bunten Ränder nur dürftig auf.

Es kommen jetzt die Flüssigkeiten an die Reihe; bevor wir diese aber einer Besprechung unterziehen, wird es gut sein, erst die erreichbare Genauigkeit der Methode zu discutiren.

Was die Flüssigkeiten betrifft, so ist hervorzuheben, dass ein Temperaturunterschied von nur wenigen Graden die dritte Decimale schon stark beeinflusst. Wenn wir also von der dritten Decimale Gebrauch machen wollen, so ist es nothwendig, auf die Temperatur des Zimmers zu achten, den Einfluss der Temperatur auf den Index zu kennen und nicht zu flüchtige Verbindungen zu benutzen.

In Bezug auf die Mineralien ist zu bemerken, dass sehr wenige Arten genügend bekannt oder doch genügend definirt sind, um eine Be-

nutzung der dritten Decimale zu ermöglichen. Fast alle Mineralien stellen Mischungen dar; in wenigen, verhältnissmässig einfachen Fällen, wie es zum Beispiel bei den Plagioklasmineralien der Fall ist, dürfte man sagen, dass die Mischung ziemlich gut bekannt ist, und man aus den physikalischen Constanten einen Schluss auf die Zusammensetzung mit einiger Gewissheit ziehen darf. Fast immer kommt sonst in der Verbindung eine solche Unmasse von verschiedenen Elementen in's Spiel, dass ein derartiger Schluss vorläufig noch ganz verfehlt wäre. Wenn einmal alle Mineralien eben so genau untersucht sein werden, wie es jetzt die Plagioklasreihe ist, und eine Mineraliensammlung zu Diensten stehen wird, in welcher die meisten Vorkommnisse in vollständigen Reihen vertreten sind, so wird es möglich sein, auch mit Rücksicht auf die Mineralien die dritte Decimale einzuführen.

Für den jetzigen Zweck, wo viele sogenannte Arten isomorphe Reihen zweier oder mehrerer einfacher Verbindungen sind, ist die zweite Decimale fast immer genügend, umsomehr, weil wir ja ausser den Indices noch die Grösse der Doppelbrechung, sowie das optische Zeichen bestimmen können, und kaum je zwei Mineralien zu finden sind, wo diese Constanten sämmtlich dieselben Werthe haben.

Die Aufstellung einer Reihe für die Bestimmung der Indices brauchbarer Flüssigkeiten hat ihre eigenthümlichen Schwierigkeiten. Man würde vielleicht meinen, dass es ein Leichtes wäre, aus den vielen Angaben über die Indices der Flüssigkeiten sich eine Reihe herauszusuchen, weil die Indices doch ganz genau, bis in die vierte oder fünfte, ja oft selbst bis in die sechste Decimale genau bekannt seien, und zwar für genau angegebene Temperaturen. Zweifelsohne sind die Indices auch mit aller Gewissenhaftigkeit bestimmt; die chemische Reinheit scheint dahingegen nur recht selten einer Prüfung unterzogen worden zu sein. Denn sonst wäre es nicht erklärlich, dass zum Beispiel zwei Angaben mit einer stattlichen Anzahl von Decimalstellen schon in der zweiten Decimale differiren. Einige Beispiele mögen hier genügen und zur Warnung dienen, dass es nicht gestattet ist, in einem concreten Fall die Brechungsindices aus der Litteratur zusammen zu suchen. Bei den verschiedenen Angaben finden wir zum Beispiel eine Differenz von zwei Einheiten in der zweiten Decimale beim Heptan, eine gleich grosse beim Buchеckernöl; die Angaben über Cedernöl, Nelkenöl und Anisöl gehen

eine ganze Einheit der zweiten Decimale aus einander; beim Bittermandelöl erreichen die Differenzen eine Grösse von etwa vier Einheiten in der genannten Stelle und so weiter. Die landläufige Angabe des Brechungsindex des Phenylsulfids 1,95 soll heissen 1,63. Die Lösung von Quecksilberjodid in Anilin und Chinolin mit dem vielverheissenden Brechungsindex 2,20 darzustellen, ist trotz wiederholter Versuche nicht gelungen.

Auch bei den Mineralien finden sich in der Litteratur viele Versehen; oft wird zum Beispiel der Index des Periklas acht Hundertstel zu niedrig, die Indices des Xenotims dagegen werden etwa zwanzig Hundertstel zu hoch angegeben. In einem bekannten Lehrbuch finden wir den Index α (also den kleinsten) des Witherits sechs Hundertstel höher angegeben, als der Index γ (also der grösste) desselben Minerals thatsächlich beträgt und so weiter.[1])

Bezüglich der jetzt folgenden Tabellen muss ich den Zweck von vornherein darlegen, damit sie nicht Anlass zu ähnlichen neuen Fehlern geben.

Die Flüssigkeiten sind alle entweder von Merck oder von Schuchardt bezogen; die Brechungsindices sind sämmtlich entweder mit einem »Pulfrich« oder nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. Die Resultate, welche ich mit diesen Flüssigkeiten erhalten habe, sind in dieser Hinsicht also einwandfrei; es wäre dagegen verfehlt, diese Indices für die »wahren« zu halten und zu meinen, die Flüssigkeiten würden immer den hier angegebenen Index besitzen, wenigstens, wenn man sie von den eben genannten Fabriken bezöge. Es hat ja schon bei vielen Flüssigkeiten das Alter einen nicht zu unterschätzenden Einfluss. Bei ernstlichen Arbeiten ist also immer eine vorhergehende Controle nothwendig. Zur Controle kann man von Mineralien mit bekanntem und constanten Index Gebrauch machen, wenn auch die Controle mit einem »Pulfrich« vorzuziehen ist.

Die Angaben über das specifische Gewicht und über den Siedepunkt sind meistens von mir nicht controlirt.

---

[1]) Die obigen Bemerkungen haben, wie ich es ausdrücklich hervorheben möchte, den Zweck, Schwierigkeiten der Untersuchung hervorzuheben, die leicht auch in dieser Arbeit zu Fehlern geführt haben können.

Reihe von Flüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsindex.

	Index[1])	Specifisches Gewicht	Siedepunkt	
Aceton	1,325	0,82	57°	
Wasser	1,336	1,00	100°	
Alkohol	1,367	0,79	78°	
Hexan	1,377	0,66	68°	
Heptan	1,411	0,70	98°	
Chloroform	1,446	1,53	61°	
Aethylenchlorid	1,447	1,27	84°	
Lavendelöl	1,461	0,88	188°	Vor Oxydation zu schützen.
*Tetrachlorkohlenstoff	1,466	1,63	77°	
Olivenöl	1,469	0,92	—	
Terpentinöl	1,471	0,87	162°	Oxydirbar.
*Bucheckernöl	1,477	0,92	—	
Ricinusöl	1,478	0,96	265°+	
*Xylol	1,495	0,87	136°	
Toluol	1,496	0,89	110°	
Benzol	1,501	0,89	80°	Vorzüglich geeignet zum Reinigen der Mineralkörner von anhaftenden anderen Flüssigkeiten.
Pseudocumol	1,505	0,85	170°	
Aethyljodid	1,513	1,98	73°	
*Cedernholzöl	1,516	0,98	237°	Oxydirbar.
*Monochlorbenzol	1,527	1,13	132°	
*Aethylenbromid	1,536	2,18	130°	Sehr giftig.
Fenchelöl	1,538	0,96	188°	
*Nelkenöl	1,544	1,05	253°	Oxydirbar.
Anisöl	1,548	0,99	220°	
*Nitrobenzol	1,554	1,20	209°	Lichtempfindlich.
Dimethylanilin	1,558	0,96	192°	Lichtempfindlich und gut zu verschliessen.
*Monobrombenzol	1,561	1,52	155°	
Orthotoluidin	1,572	0,99	198°	Lichtempfindlich und gut zu verschliessen
*Bromoform	1,588	2,84	151°	Lichtempfindlich. Wenn die Körner auf der Flüssigkeit schwimmen, so ist ein Deckgläschen zu verwenden.

[1]) Bei etwa 15° C.

	Index[1])	Specifisches Gewicht	Siedepunkt	
Anilin	1,588	1,02	138°	Lichtempfindlich und oxydirbar. Die Dispersion ist bedeutend grösser als beim Bromoform.
Monochloranilin . . .	1,592	1,24	207°	
*Zimmtöl	1,605	1,08	225°	Aeusserst kräftige Dispersion, oxydirbar.
Chinolin	1,618	1,08	237°	Wegen der Hygroskopicität ist ein Stückchen KOH einzubringen; oxydirbar.
*Monojodbenzol . . .	1,621	1,83	188°	
Schwefelkohlenstoff . .	1,627	1,29	46°	Nur mit einem Deckgläschen zu verwenden. Letzteres ist zuvor aufzulegen und erst darauf die Flüssigkeit hinzuzufügen.
*α-Monochlornaphtalin .	1,639	1,20	260°	
*α-Monobromnaphtalin .	1,658	1,50	277°	
*Jodmethylen	1,740	3,31	181°	Lichtempfindlich. Das eventuell abgeschiedene Jod kann mit Kupfer entfernt werden.
*Schwefel in Jodmethylen	1,83			
Schwefel geschmolzen 130° C.	± 1,89			
Schwefel geschmolzen 110° C.	± 1,93			

Für die meisten Zwecke genügt eine Auslese der 15 mit einem Sternchen versehenen Flüssigkeiten, wobei noch hinzuzufügen wäre eine Mischung gleicher Volumina α-Monobromnaphtalin und Jodmethylen mit dem Index 1,70. In dieser Weise hat man 16 Flüssigkeiten, welche, in ganz kleinen Stöpselflaschen aufbewahrt (1 bis 2 *g*), leicht in einem Kistchen von 10 × 6 *cm* Platz finden können.

Aus der obenstehenden Tabelle geht hervor, dass die grössten Indices der erwähnten Flüssigkeiten den Index 2 nicht erreichen, während bekanntlich viele Mineralien einen höheren Index besitzen.

[1]) Bei etwa 15° C.

Die nachstehenden Bestimmungstabellen zerfallen demzufolge in zwei Hauptabtheilungen, in der ersten sind die Mineralien nach dem Brechungsindex geordnet (über 200 Mineralien), in der zweiten (noch nicht 100) ist eine andere Reihenfolge versucht.

Erläuterung zur I. Hauptabtheilung.

In der ersten verticalen Reihe finden wir die Indices verzeichnet; bei den Mineralien des regulären Systems (I) selbstverständlich nur einen einzigen Index; bei den Mineralien des tetragonalen (II) und des hexagonalen (III) Systems steht der ordinäre Index voran, ihm folgt entweder ein + oder ein — Zeichen (das optische Zeichen des Minerals); nach demselben folgt eine entweder zu addirende oder zu subtrahirende Zahl (die Stärke der Doppelbrechung). Wenn man entweder die Addition oder die Subtraction ausführt, so erhält man den Index des extraordinären Strahls. Bei den zweiachsigen Mineralien ist ein ähnliches Verfahren angewendet. Je nachdem das betreffende Mineral entweder positiv oder negativ ist, habe ich entweder den kleineren oder grösseren der drei Hauptbrechungsindices vorangestellt und die Differenz eingetragen. In vielen Fällen, bei kleinem Winkel der optischen Achsen, ist der Fall thatsächlich nur wenig von denjenigen der optisch-einachsigen verschieden; wenn der Achsenwinkel dagegen sehr gross oder gar 90° wird, so lässt sich unter dem Mikroskop das Zeichen nicht bestimmen. Auch in jenen Fällen ist jedoch dieselbe Bezeichnung beibehalten worden.

Recht viele Mineralien weisen in der ersten Reihe dieselbe Zahl auf und sind nur entweder durch das Zeichen oder durch die Differenz verschieden. In solchen Fällen sind sie in der Art geordnet, dass mit den negativen angefangen wird, und zwar die, welche am kräftigsten doppelbrechend sind, zuerst kommen; ihnen folgen die isotropen, ihnen wieder die optisch-positiven, die letzteren nach steigender Doppelbrechung geordnet.

Nach den Indices folgen in einer verticalen Reihe die römischen Ziffern I, II, III, IV, V und VI, welche das Krystallsystem andeuten; I das reguläre, II das tetragonale, III das hexagonale, IV das rhombische, V das monokline und VI das trikline; ein Sternchen an der Ziffer bedeutet hemiedrisch, ein A statt der Ziffer amorph.

Bei I ist zu bemerken, dass die dazu gehörigen Mineralien durchweg isotrop sind, aber verschiedenen Umständen zu Folge oft ihre Isotropie

eingebüsst haben (sogenannte optische Anomalie). Nach einiger Uebung lässt sich diese anomale Anisotropie jedoch meistens leicht als eine solche erkennen. Eine andere Eigenthümlichkeit finden wir bei den fein vertheilten Mineralien dieses Systems, welche wie fein gepulvertes Glas im Felde zwischen gekreuzten Nicols einen schwachen Lichtschimmer aufweisen.

Bei II und III, welche optisch nicht zu unterscheiden sind, ist zu bemerken, dass, falls man es mit prismatischen Partikeln zu thun hat, welche ein Achsenbild zu geben nicht im Stande sind, die optische Achse mit der Prismenachse zusammenfällt. Die Prismenachse ist hier aber eine Rotationsachse; bei Rotation auf der Halbkugel werden die Farben sich also symmetrisch ändern, wenn wir erst nach rechts, sodann aber nach links drehen.

Bei IV ist solches nicht der Fall, die Farben ändern sich im Allgemeinen unsymmetrisch. Ein eigenthümlicher Fall ist noch, wenn die Prismenachse mit der mittleren Ellipsoidachse zusammenfällt, denn alsdann ist die Prismenachse bald die längere, bald die kürzere Ellipsenachse. Dies kann bei den optisch-einachsigen Mineralien nie eintreten.

Bei V ist zu bemerken, dass wir hier im Gegensatz zum rhombischen System mit Dispersion der Ellipsoidachsen zu thun haben können; ein gutes Beispiel liefert der Borax. Auch lässt sich bei V die sogenannte schiefe Auslöschung erwarten, das heisst es fehlt ein erkennbarer Zusammenhang zwischen den geraden Linien der Mineralpartikeln und den Auslöschungsrichtungen. Nur bei Nadeln nach der b-Achse finden wir auch hier immer die gerade Auslöschung.

Nach den römischen Ziffern folgt der Name des Minerals; es ist hier die tabellarische Uebersicht von Groth benutzt, jedoch ohne Erwähnung der Synonymen. Um dem Nachtheil, der hieraus hervorgehen dürfte, vorzubeugen, sind hinter den Tabellen die Mineralien mit ihren wichtigsten Synonymen erwähnt nach der Anordnung Groths.

Nach dem Namen folgt eine Formel, welche jedoch nur den Zweck hat, behufs mikrochemischer Prüfung die wichtigsten Elemente zu erwähnen. Der Formel folgt wieder eine Angabe über die Härte, eine Grösse, worüber die Angaben in der Litteratur bekanntlich oft bis zu zwei Einheiten auseinander gehen (zum Beispiel Petalit, H = 4 und H = 5 bis H = 6 u. s. w.). Wenn ausserdem ein Controleversuch wegen der Kleinheit der Partikeln nicht möglich ist, so soll doch wenigstens das Mineral unter dem Mikroskop zuvor auf seine Homogenität und seine Frische geprüft werden.

Auch die Angaben über das specifische Gewicht [1]) oscilliren stark und bedürfen vielfach einer gründlichen Revision mittelst des Schwebeverfahrens; auch hier ist es nöthig, zuvor auf Homogenität zu prüfen. Sowohl die Angaben über Härte, als die über das specifische Gewicht sind hier ohne Controle der Litteratur entnommen und mit Vorbehalt späterer Berichtigungen.

In einzelnen Fällen sind auch die Polarisationsfarben von Bedeutung. Die Doppelbrechung kann nämlich für verschiedene Farben sehr verschieden sein, und damit geht eine Aenderung der Polarisationsfarben einher. Bekannt ist in den Gesteinsschliffen das eigenthümliche Stahlblau des Chlorits, sowie die vorzugsweise gelben und blauen Polarisationsfarben des Epidots. Sehr merkwürdig in dieser Hinsicht ist der Mendipit, wo viele Körner fast ausschliesslich Violett und Grün aufweisen, während das Roth ihnen gänzlich fehlt; in anderen Körnern ist das Roth zwar vertreten, ist jedoch mehr oder weniger lachsfarbig.

Was den Achsenwinkel anbetrifft, so wäre zu bemerken, dass bei den optisch-anomalen Substanzen die Grösse des Winkels nicht constant ist, selbst bei demselben Körnchen an verschiedenen Stellen differiren kann.

Bei sehr grossem Achsenwinkel treten die Achsen in der Hyperbellage nicht mehr im Gesichtsfelde aus; ein Maass der Grösse ist jedoch bisweilen noch zu gewinnen, indem man darauf achtet, wie weit man den Tisch aus der Kreuzlage zu drehen hat, bevor die Gipfel der Hyperbel aus dem Felde verschwinden.

Erläuterung zur II. Hauptabtheilung.

Die Mineralien, deren Indices zu hoch waren, um mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln bestimmt werden zu können, sind in zwei grosse Gruppen getheilt; die erste Gruppe enthält fast 30 Mineralien, deren Indices zwischen 1,83 und 1,93 liegen. Sie sind wieder in drei Untergruppen getheilt, die isotropen, die einachsigen und die zweiachsigen. In den Untergruppen sind die Mineralien wieder geordnet nach der Grösse der Doppelbrechung.

---

[1]) Das specifische Gewicht wird im hiesigen Laboratorium bestimmt mittelst eines kleinen messingenen Aräometers (wie sie bei Kipp in Delft zu erhalten sind). Die Tragkraft geht bis zu 0,5 g, die Genauigkeit bis zur zweiten Decimalen. Die Aräometer werden in zwei Arten angefertigt, entweder für Xylol oder für Bromoform (letztere Flüssigkeit für schwere Erze).

In ähnlicher Weise sind die Mineralien der zweiten Gruppe mit den Indices grösser als 1,93, etwa 50 an der Zahl, vertheilt und geordnet.

Es erübrigt nur noch zu erwähnen, in welcher Weise die Grösse der Doppelbrechung bei jenen Mineralien abgeschätzt worden ist.

Es wird vorausgesetzt, dass die Höhe eines regellosen Fragments im Allgemeinen geringer ist als die Länge und die Breite, also höchstens der Breite gleich ist, denn sonst würde im Allgemeinen das Körnchen der Gravitation zu Folge eine andere Lage einnehmen. Die Breite liefert uns also im Allgemeinen das Maximum der möglichen Höhe. Wir suchen nun unter den vielen Körnchen nach demjenigen, das bei einem Minimum der Breite die höchsten Polarisationsfarben aufweist; bei einem solchen Körnchen werden wir die maximale Höhe erwarten dürfen, das heisst eine Höhe, welche der Breite gleich ist. Es sei die höchste Farbe des Körnchens das Roth zweiter Ordnung, die Breite des Körnchens aber 20 μ. Bei einem Körnchen mit einer Doppelbrechung 0,01 tritt das Roth erster Ordnung auf bei einer Dicke von 55 μ. Also ist die Doppelbrechung unseres Körnchens bedeutend kräftiger, und zwar

$$0{,}01 \times 2 \times \frac{55}{20} = \text{fast } 0{,}06$$ [1]).

Erste Hauptabtheilung.

1,34 + 0,00	V	Kryolith. Na_3AlF_6 # oP und ∞P (würfelähnlich) H = 2,5. G = 2,9 — 3,0 (also ziemlich hoch bei einem so niedrigen Brechungsindex). Farblos. Angegriffen von Schwefelsäure.
1,43	I	Fluorit. CaF_2 . # O, vollkommen. H = 4. G = 3,0 — 3,3 (rein 3,18). (Also wieder ziemlich hoch.) Farblos, doch oft gefärbt. Nicht selten optisch anomal. Angegriffen von Schwefelsäure.
1,45	A	Opal. $SiO_2 . nH_2O$. H = 5,5 — 6,5. G = 1,9 — 2,3 (rein 2,2). Farblos. Oft doppelbrechend, sodann bei kugelförmiger Ausbildung die langen Ellipsoidachsen radial. Fast ganz löslich in heisser Kalilauge. (Dem Allophan gegenüber von Salzsäure nicht angegriffen.) Enthält zuweilen Tridymit. Der Brechungsindex wechselt mit dem Wassergehalt.

[1]) Eine ähnliche Methode lässt sich gebrauchen bei der Abschätzung der Pelluciditat.

1,46 — 0,03 IV Epsomit. $MgSO_4 . 7H_2O$. Oft faserig. # $\infty \breve{P} \infty$ mit senkrechtem Austritt der Bisectrix. H = 2 — 2,5. G = 1,7. Farblos, wasserlöslich.

1,46 — 0,03 V Kieserit. $MgSO_4 . H_2O$. # P und $^1/_3$ P. H = 3. G = 2,6. Farblos. In Wasser langsam löslich. (Mit wenig Wasser eine Erstarrung wie beim Gyps.) Achsenwinkel gross.

1,46 I Nosean. Eine isomorphe Mischung von vielem $Na_{10}Al_6Si_6S_2O_{32}$ mit wenigem $Ca_5Al_6Si_6S_2O_{32}$ (cf. Hauyn). # nach ∞O. H = 5,5. G = 2,3 — 2,4. Farblos (kaum je blau). Bisweilen optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure; aus der Lösung krystallisirt Kochsalz und nur wenig Gyps (cf. Hauyn).

± 1,46 — ? VI Sassolin. H_3BO_3. Schuppig, wegen der fehlenden symmetrischen Ränder ist der Brechungsindex nur schwierig zu bestimmen; # oP vollkommen. H = 1. G = 1,4 — 1,5. Sehr kleiner Achsenwinkel. Spitze Bisectrix, fast senkrecht auf den Spaltblättchen. Wasserlöslich.

1,47 — 0,01 V Borax. $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. # $\infty \grave{P} \infty$. H = 2 — 2,5. G = 1,7 — 1,8. Farblos. Sehr deutliche gedrehte Dispersion. Achsenwinkel meist gross. Wasserlöslich.

1,47 — 0,01 V Kainit. $MgSO_4 . KCl . 3H_2O$. # $\infty \bar{P} \infty$ und ∞ P. H = 2. G = 2,1. Farblos. Achsenwinkel sehr gross. Wasserlöslich.

1,47 — 0,01 V Aluminit. $Al_2SO_6 . 9H_2O$. Fasern mit schiefer Auslöschung; längere Ellipsoidachsen der Faserachse nahe. H = 1. G = 1,8. Farblos; löslich in Salzsäure.

1,47 + 0,01 IV Thenardit. Na_2SO_4. H = 2,5. G = 2,7. Farblos. Grosser Achsenwinkel; wasserlöslich.

1,47 + 0,02 IV Carnallit. $KMgCl_3 . 6H_2O$. H = 1. G = 1,6. Farblos, doch oft mit Hämatitschüppchen pigmentirt. Achsenwinkel gross. Mit wenig Wasser zerfällt es in Sylvin und Chlormagnesium. (Letzteres krystallisirt nicht aus.)

1,48 — 0,02	IV	Goslarit. Zn $SO_4 . 7 H_2O$. Oft nadelförmig; die Nadelachse fällt mit der mittleren Ellipsoidachse zusammen. # $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 2 — 2,5. G = 2 — 2,1. Farblos. Bisectrix senkrecht zu den Spaltblättchen. Wasserlöslich.
1,48	I	Faujasit. $H_2(Na_2, Ca) Al_2 Si_5 O_{15} . 9 H_2O$. # O. H = 6. G = 1,9. Farblos. Bisweilen Querstreifen.
1,48	I	Sodalith. $Na_4 Al_3 Si_3 O_{12} Cl$. Oft gut # ∞O. H = 5,5 — 6. G = 2,2 — 2,4. Farblos. Sehr selten optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure. Dem Hauyn und Nosean gegenüber keine Reaction auf Schwefelsäure.
1,48 + 0,00	IV	Tridymit. SiO_2. Anscheinend hexagonale, pinakoidale Platten, welche jedoch zwischen gekreuzten Nicols in Sectoren zerfallen. H = 7. G = 2,3. Farblos. Zuweilen in Quarz umgewandelt.
1,48 + 0,01	III	Glaserit. $(K, Na)_2 SO_4$. # ∞P ziemlich deutlich. H = 3 — 3,5. G = 2,6. Farblos; wasserlöslich.
1,48 + 0,01	IV	Natrolith. $Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} . 2 H_2O$. Meistens Nadeln. # ∞P vollkommen. (Nadelachse ist kleine Ellipsoidachse.) H = 5 — 5,5. G = 2,2. Farblos. Achsenwinkel ziemlich gross. Nicht immer gerade Auslöschung. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,48 + 0,01	V	Phillipsit. $H_2(Ca, K_2) Al_2 Si_5 O_{15} . 4 H_2O$. # o P und $\infty \grave{P} \infty$. H = 4,5. G = 2,2. Farblos. Ziemlich grosser Achsenwinkel. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,49 — 0,02	V	Melanterit. $FeSO_4 . 7 H_2O$. # oP. H = 2. G = 1,8 — 1,9. Fast farblos (grünlich). Grosser Achsenwinkel. Wasserlöslich.
1,49 — 0,00	III*	Chabasit. $(Ca, Na_2) Al_2 Si_4 O_{12} . 6 H_2O$. # R. H = 4 — 4,5. G = 2,1. Farblos. Oft optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,49	A	Allophan. $Al_2 Si O_5 . 5 H_2O$. H = 3. G = 1,8 — 2. Oft farbig. Gelatinirt mit Salzsäure (cf. Opal). Oft optisch anomal.
1,49	I	Sylvin. KCl. # ∞O∞. H = 2. G = 1,9 — 2 (rein 1,99). Farblos; nicht selten optisch anomal. Wasserlöslich.

1,49	I	Analcim. $NaAlSi_2O_6 . H_2O$. H = 5,5. G = 2,2 — 2,3. Farblos. Verliert beim Glühen Wasser und die Doppelbrechung nimmt zu. Gelatinirt mit Salzsäure. (Dem Leucit gegenüber anderes specifisches Gewicht und Natrongehalt.)
1,50 — 0,00	V	Desmin. $H_4(Ca,Na_2)Al_2Si_6O_{18} . 4H_2O$. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 3,5 — 4. G = 2,1 — 2,2. Farblos. Die Achsenebene fällt mit der Spaltung zusammen. Achsenwinkel ziemlich gross. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,50	I	Hauyn. Isomorphe Mischung von wenigem $Na_{10}Al_6Si_6S_2O_{32}$ mit vielem $Ca_5Al_6Si_6S_2O_{32}$ (cf. Nosean) # ∞O. H = 5,5. G = 2,4 — 2,5. Oft blau. Zuweilen optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure. Aus der Lösung krystallisirt Kochsalz und viel Gyps (cf. Nosean).
1,50 + 0,00	V	Heulandit. $H_4CaAl_2Si_6O_{18}$. $3H_2O$. # $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 3,5 — 4. G = 2,1 — 2,2. Farblos. Spitze Bisectrix senkrecht auf den Spaltblättchen. Gekreuzte Dispersion deutlich. Zuweilen optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,50 + 0,01	IV	Struvit. $(NH_4)MgPO_4 . 6H_2O$. # oP. H = 1,5 — 2. G = 1,7. Farblos. Achsen in oP. Achsenwinkel nicht sehr gross. Sehr wenig, doch etwas wasserlöslich.
1,50 + 0,01	IV?	Boronatrocalcit. $NaCaB_5O_9 . 6H_2O$. Fasern, deren Achse meistens mit der kürzeren Ellipsoidachse zusammenfällt. H = 1. G = 1,8. Löslich in Salzsäure.
1,50 + 0,01	V	Harmotom. $H_2(Ba,K_2)Al_2Si_5O_{15} . 4H_2O$. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 4,5. G = 2,5. Farblos. Achsenwinkel sehr gross. Löslich in Salzsäure mit Hinterlassung von pulveriger Kieselsäure.
1,50 + 0,02	V	Petalit. $LiAlSi_4O_{10}$. H = 6. G = 2,4 — 2,5. Farblos. Unlöslich in Säuren.
1,51 — 0,18	IV	Kaliumnitrat. KNO_3. Nadeln, deren Achse mit der langen Ellipsoidachse zusammenfällt. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 2. G = 1,9 — 2,1. Farblos. Achsenwinkel klein. Wasserlöslich.

1,51 — 0,01 V Epistilbit. $H_4(Ca,Na_2)Al_2Si_6O_{18}$. $3H_2O$. # $\infty\breve{P}\infty$ vollkommen (zugleich Achsenebene). H = 3,5 — 4. G = 2,3. Farblos. Kaum löslich in heisser, concentrirter Salzsäure.

± 1,51 III Hydrotalcit. $H_5Mg_3AlO_5 . 3H_2O$. Blätterig. # oP. H = 2. G = 2,0 — 2,1. Farblos. Löslich in Salzsäure.

1,51 + 0,00 I! Leucit. $KAlSi_2O_6$. Pseudoregulär. H = 5,5 — 6. G = 2,5 (rein = 2,46). Farblos. Grosse Individuen weisen anisotrope Streifen auf; kleinere sind nicht selten isotrop. Pulverisirt löslich in Salzsäure mit Hinterlassung von Kieselpulver. (cf. Analcim.)

1,51 + 0,01 V Brewsterit. $H_4(Sr,Ba,Ca)Al_2Si_6O_{18} . 3H_2O$. # $\infty\breve{P}\infty$ senkrecht dazu die spitze Bisectrix. H = 5. G = 2,5. Farblos. Auslöschungswinkel bis zu 30°. Löslich in Salzsäure mit Hinterlassung von Kieselpulver.

1,52 — 0,08 V Gaylussit. $Na_2CaC_2O_6 . 5H_2O$. H = 2,5. G = 1,9 — 2,0. Farblos. Nur theilweise wasserlöslich.

1,52 — 0,01 V Scolecit. $CaAl_2Si_3O_{10} . 3H_2O$. Nadeln (auch die Spaltung gibt Nadeln), deren Achse der grösseren Ellipsoidachse entspricht. H = 5 — 5,5. G = 2,2 — 2,4. Farblos. Auslöschungswinkel bis zu 17°. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,52 — 0,01 V Laumontit. $H_4CaAl_2Si_4O_{14} . H_2O$. # $\infty\breve{P}\infty$ und ∞P. H = 3 — 3,5. G = 2,3. Farblos. Achsenebene $\infty\breve{P}\infty$. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,52 + 0,00 III Davyn. Etwa $(Na,K)_{10}Ca_4Al_{12}Si_{12}O_{52}SCl_4$. Nadeln. # ∞P. H = 6. G = 2,4 — 2,5. Doppelbrechung bisweilen negativ. Farblos. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,52 + 0,01 V Gyps. $CaSO_4 . 2H_2O$. # $\infty\breve{P}\infty$ und noch P (jedoch oscillirend, also scheinbar noch $\bar{P}\infty$). Die Spaltblättchen bilden Rhomben mit den Winkeln 66° und 114°. H = 1,5 — 2. G = 2,2 — 2,5 (rein 2,32). Farblos. Achsenebene $\infty\breve{P}\infty$. Auslöschungswinkel 36°. Aus der Lösung in heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt Anhydrit.

1,52 + 0,02	IV	Thomsonit. $(Ca, Na_2)Al_2Si_2O_8 . 5H_2O$. Oft stengelich (die Achse fällt zusammen mit der mittleren Ellipsoidachse). # $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$. H = 5—5,5. G = 2,3 — 2,4. Farblos. Eigenthümlich ist die verhältnissmässig kräftige Doppelbrechung. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,52 + 0,031	IV	Wavellit. $Al_6P_4O_{19} . 12H_2O$. Nadeln. # ∞P und $\bar{P} \infty$. H = 3,5 — 4. G = 2,3. Farblos, oft grünlich. In der Nadelachse liegt die kürzere Ellipsoidachse. Löslich in Salzsäure.
1,53 — 0,03	III	Cancrinit. $H_3Na_5Al_4Si_4CO_{20}$. # ∞P und oP. H = 5 — 5,5. G = 2,4 — 2,5. Farblos. Eigenthümlich ist wieder die verhältnissmässig kräftige Doppelbrechung. Gelatinirt mit Salzsäure unter Aufbrausen. Dem Nephelin gegenüber trübt sich das Mineral, wenn es geglüht wird.
1,53 — 0,02	V	Hydromagnesit. $H_2Mg_4CO_5 . 3H_2O$. Nadeln, deren Achse mit der kürzeren Ellipsoidachse zusammenfällt. H = 1,5 — 2. G = 2,2. Farblos. Löslich in Salzsäure unter Aufbrausen.
1,53 — 0,01	V	Orthoklas. $KAlSi_3O_8$. # oP und $\infty \grave{P} \infty$. H = 6. G = 2,54 — 2,58 (rein 2,57). Farblos. In den Spaltungssäulen ist die Achse der längeren Ellipsoidachse fast parallel; der Auslöschungswinkel auf $\infty \grave{P} \infty$ beträgt 7°; bei hohem Natrongehalt bis zu 12°. Wird von Salzsäure kaum angegriffen; wohl von Flusssäure.
1,53 — 0,01	VI	Mikroklin. Von Orthoklas nur durch die eigenthümliche, oft mehr oder weniger verwaschene Gitterstructur (polysynthetische Verzwillingung) zu unterscheiden.
1,53 ± 0,00	II	Apophyllit. $H_7KCa_4Si_8O_{24} . 4^1/_2 H_2O$. # oP vollkommen. H = 4,5 — 5. G = 2,3 — 2,4. Oefters optisch anomal. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,53 + 0,01	VI	Albit. $NaAlSi_3O_8$. # oP und $\infty \breve{P} \infty$. Polysynthetisch verzwillingt. H = 6—6,5. G = 2,61—2,64. $\alpha = 1,529$; $\beta = 1,533$; $\gamma = 1,539$. Auslöschungswinkel auf $oP = 5°$, auf $\infty \breve{P} \infty = 19°$. Unlöslich in Salzsäure.

1,54 — 0,03 II Mellit. $Al_2C_{12}O_{12}.18H_2O$. H = 2—2,5. G = 1,6. Meistens gelblich. Bisweilen optisch anomal. Löslich in Salpetersäure.

1,54 — 0,00 III Nephelin. $(Na,K)_8Al_8Si_9O_{34}$. # oP. H = 5,5—6. G = 2,6. Farblos. Der Brechungsindex des Elaeoliths scheint öfters ein wenig höher zu sein. Gelatinirt mit Salzsäure, aus der Lösung krystallisirt Kochsalz.

± 1,54 — ? V Kaolinit. $H_4Al_2Si_2O_9$. Täfelchen. # oP. H = 1. G = 2,4 — 2,6. Farblos. Unlöslich in Salzsäure.

1,54 I Halit. NaCl. # ∞ O ∞. H = 2. G = 2,1 — 2,2 (rein 2,167). Farblos. Nicht selten optisch anomal. Wasserlöslich.

± 1,54 Chrysotil. $H_4Mg_3Si_2O_9$. Faserig. H = 3 — 4. G = 2,6. Grünlich. Das Ellipsoid hat bei den verschiedenen Varietäten eine verschiedene Lage. Grünlich. Gelatinirt mehr oder weniger leicht, mit Salzsäure.

1,54 + 0,01 III Quarz. SiO_2. H = 7. G = 2,5 — 2,8 (rein 2,65). Farblos. Bisweilen anscheinend zweiachsig. Löslich in Flusssäure.

1,54 + 0,02 III Brucit. H_2MgO_2. Oft schuppig. # oP vollkommen. H = 2,5. G = 2,4. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Löslich in Salzsäure.

1,55 — 0,03 VI Chalkanthit. $CuSO_4.5H_2O$. H = 2,5. G = 2,3. Bläulich; wasserlöslich.

1,55 — 0,01 IV Cordierit. $H_2(Mg,Fe)_4Al_8Si_{10}O_{37}$. Dem Quarz in vielen Hinsichten ähnlich. H = 7 — 7,5. G = 2,6 — 2,7. Bald farblos, bald violblau. Im letzteren Fall pleochroitisch: bläulich bis blassgelblich. Die Brechungsindices scheinen in ziemlich weiten Grenzen abwechseln zu können. Kaum löslich in Säuren.

1,55 — 0,01 VI? Chalcedon. SiO_2. Fasern, deren Achse mit der längeren Ellipsoidachse zusammenfällt. Im Uebrigen dem Quarz sehr ähnlich. H = 7. G = 2,6. Farblos.

1,55 — 0,01 VI Oligoklas. Isomorphe Mischung von viel Albit mit wenig Anorthit. Auslöschung auf oP etwa 1°, auf $\infty\breve{P}\infty$ etwa 4°. $\alpha = 1,539$; $\beta = 1,543$; $\gamma = 1,547$. (cf. Albit und Anorthit.)

± 1,55 V? Polyhalit. $K_2MgCa_2S_4O_{16} . 2H_2O$. Faserig. H = 3,5. G = 2,8. Farblos, doch oft röthlich. Löslich in Wasser unter Hinterlassung von Gyps.

1,55 + 0,01 VI Labradorit. Isomorphe Mischung von wenig Albit mit viel Anorthit. Auslöschung auf oP etwa 5°, auf $\infty\breve{P}\infty$ etwa 10° (bei den noch basischeren bzw. 18° und 29°). $\alpha = 1,554$; $\beta = 1,557$; $\gamma = 1,562$ (cf. Albit und Anorthit).

1,56 — 0,01 VI Andesin. Isomorphe Mischung von etwa gleichen Theilen Albit und Anorthit. Auslöschung auf oP etwa 2°, auf $\infty\breve{P}\infty$ etwa 8°. $\alpha = 1,549$; $\beta = 1,553$; $\gamma = 1,556$.

1,56 + 0,02 II Pinnoit. $MgB_2O_4 . 3H_2O$. Körnig bis faserig; gelblich. H = 3 — 4. G = 3,3 — 3,4. Löslich in Salzsäure.

± 1,57 V? Hydrargillit. H_3AlO_3. Faserig, zuweilen dem Wavellit nicht unähnlich. # oP vollkommen. H = 2,5 — 3. G = 2,3 — 2,4. Farblos. Nicht selten scheinbar einachsig. Schwer löslich in heisser Salzsäure.

1,57 — 0,04 V? Talk. $H_2Mg_3Si_4O_{12}$. Schuppig, # oP. H = 1. G = 2,7 — 2,8. Farblos. Kleiner Achsenwinkel; spitze Bisectrix senkrecht auf oP. Unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure.

1,57 — 0,04 V? Fibroferrit. $Fe_2S_2O_9 . 10H_2O$. Faserig. Die Faserachse fällt mit der kürzeren Ellipsoidachse zusammen. H = 2. G = 1,8 — 1,9. Wasserlöslich.

1,57 — 0,01 ? Antigorit. $H_4Mg_3Si_2O_9$. Blätterig. H = 2,5. G = 2,6. Grünlich. Spitze Bisectrix senkrecht zur oP-Spaltung. Wird schwierig von concentrirter Schwefelsäure zersetzt unter Hinterlassung von Kieselsäure.

1,57 — 0,01 IV? Bastit. Etwa $H_4Mg_3Si_2O_9$. Parallelfaserige Aggregate. H = 3,5 — 4. G = 2,6 — 2,8; bräunlich grün. Faserachse = kürzere Ellipsoidachse. Gelatinirt schwierig mit Salzsäure, besser mit Schwefelsäure.

1,57 — 0,01 II Marialith. Isomorphe Mischung von viel $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ mit wenig $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$. # $\infty\bar{P}\infty$. H = 6 — 6,5. G = 2,5 — 2,6. Schwerlöslich in Salzsäure (cf. Skapolith und Mejonit). Etwas reicher an dem letzgenannten Silicat ist der sogenannte Mizzonit.

± 1,57 Beauxit. $H_4(Al, Fe)_2O_5$. Zusammensetzung, H und G stark wechselnd. Auch der Brechungsindex ist sehr inconstant.

1,57 + 0,01 Pandermit. Etwa $Ca_2B_6O_{11}.5(?)H_2O$. (cf. Colemanit). H = 3. G = 2,4. Löslich in heisser Salzsäure; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Borsäure.

1,57 + 0,02 III Alunit. $KAl_3S_2O_{11}.3H_2O$. # oP. H = 3,5 — 4. G = 2,6 — 2,8. Farblos. Unlöslich in Salzsäure; schwerlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Nach Glühung wird es von Wasser angegriffen, die Lösung gibt Alaun (regulär!), während Aluminiumhydroxyd zurückbleibt.

1,57 + 0,04 IV Anhydrit. $CaSO_4$. # oP, $\infty\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$. H = 3 — 3,5. G = 2,9 — 3 (rein = 2,963). Farblos. Achsenwinkel nicht sehr gross. Die Bestimmung des Brechungsindex kann schwierig werden in Folge der Seltenheit prismatischer, sich auskeilender Ränder. Aus der Lösung in heisser, concentrirter Schwefelsäure krystallisirt der Anhydrit wieder zurück.

1,57 + 0,10 III Parisit. $CaCl_2C_3O_6F_2$. # oP vollkommen. H = 4—5. G = 4,4. Röthlich. Schwerlöslich in Salzsäure unter Aufbrausen.

± 1,58 — 0,03 V Kryophyllit. Etwa $K_2Al_2Si_3O_9F_2$ (Zinnwaldit), doch reicher an SiO_2. (cf. Zinnwaldit.)

1,58 — 0,02 II Skapolith. Isomorphe Mischung von $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ (nl. Marialith, v. s.) mit $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$ (Mejonit v. i.) in etwa gleichen Mengen. Spaltbar nach $\infty P\infty$. H = 5 — 5,5. G = 2,6 — 2,8. Farblos. Löslich in Salzsäure ohne Gelatinirung.

1,58 — 0,01 III Beryll. $B_3Al_2Si_6O_{18}$. H = 7,5 — 8. G = 2,7. Farblos und grünlich (ω fast farblos, ε farbig). Bisweilen optisch anomal. Unlöslich in Säuren.

1,58 — 0,00 V Pennin. $H_8(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{18}$. Blätterig. # oP. H = 2 — 3. G = 2,6 — 2,8. Grün. Pleochroismus in den Spaltblättchen nicht wahrnehmbar. Optische Anomalieen sind eine Folge der Superposition der Blättchen. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von SiO_2.

1,58 + 0,02 IV Pyrophyllit. $HAlSi_2O_6$. Längliche Schuppen. H = 1. G = 2,8 — 2,9. Farblos. Kaum löslich in Schwefelsäure.

1,58 + 0,06 V,VI Kakoxen. $Fe_4P_2O_{11}.12H_2O$. Nadeln. H = 1. G = 2,3 — 2,4. Gelb. (Achsenstrahl mehr bräunlich). Die Nadelachse ist die kürzere Ellipsoidachse. Löslich in Salzsäure.

1,59—0,24 III Natriumnitrat. $NaNO_3$. # R. H = 1,5—2. G = 2,1 — 2,2. Farblos. Oft mit Kochsalz verunreinigt. Wasserlöslich.

1,59 — 0,09 V Pharmakolith. $HCaAsO_4.2H_2O$. Fasern. # ∞ $\breve{P}$ ∞. H = 2 — 2,5. G = 2,7. Farblos. Die kürzere Ellipsoidachse liegt den Fasern parallel. Löslich in Salzsäure.

± 1,59 — 0,03 V Biotit. $(Mg,Fe)_3Al_3Si_3O_{12}$. Schuppig. # oP. H = 2,5 — 3. G = 2,7 — 3,2. Achsenwinkel klein bis äusserst klein. Spitze Bisectrix senkrecht auf dem Blättchen. Pleochroismus in den Blättchen nicht wahrnehmbar. Kaum löslich in Salzsäure, besser in Schwefelsäure (Kieselskelett).

± 1,59 — 0,03 V Zinnwaldit $(K,Li)_2Al_2Si_3O_9F_2$. Schuppig. # oP. Achsenwinkel mittelgross. Spitze Bisectrix senkrecht auf dem Spaltblättchen. H = 3; G = 2,9 — 3,1. Grau. Kaum angegriffen von Salzsäure.

1,59 — 0,03 II Mejonit. Isomorphe Mischung von wenig $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl_6$ mit viel $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$ (cf. Marialith und Skapolith.) # ∞P∞. H = 5,5 — 6. G = 2,6 — 2,7. Farblos. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von pulveriger Kieselsäure.

1,59 — 0,02 VI Anorthit. $CaAl_2Si_2O_8$. # oP und ∞P̆∞. Polysynthetische Zwillinge, Lamellen meistens breit. H = 6. G = 2,73 — 2,76. Farblos. $\alpha = 1,574$; $\beta = 1,581$; $\gamma = 1,586$. Auslöschungswinkel auf oP = 37°, auf ∞P̆∞ = 36°. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von Kieselsäure.

± 1,59 Sussexit. $(Mn,Mg)_2B_2O_5 . H_2O$. Asbestähnliche Fasern. H = 3. G = 3,4. Farblos und röthlich. Die kürzere Ellipsoidachse fällt mit den Fasern zusammen.

± 1,59 Garnierit. $(Mg, Ni)SiO_3 . n H_2O$. H = 2 — 3. G = 2,3 — 2,8. Mehr oder weniger grün. Pleochroismus von Grün bis Gelbgrün.

± 1,59 + 0,01 Klinochlor. $H_8(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{18}$. Schuppig. # oP. H = 1,5 — 3. G = 2,6 — 2,8. Grün. Achsenwinkel wechselnder Grösse. Spitze Bisectrix fast senkrecht auf oP. Pleochroismus in den Spaltblättchen nicht zu beobachten. Kaum angegriffen von Salzsäure, besser von Schwefelsäure.

1,59 + 0,02 V Colemanit. $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$. # ∞P̀∞ vollkommen. H = 3,5 — 4. G = 2,4. Farblos. Stumpfe Bisectrix senkrecht auf den Spaltblättchen. Löslich in heisser Salzsäure; nach dem Erkalten krystallisirt Borsäure aus.

1,59 + 0,08 V Vivianit. $Fe_3(PO_4)_2 . 8H_2O$. # ∞P̀∞. H = 2; G = 2,6 — 2,7. Fast immer blau oder doch mit blauen Flecken auf den Spalten. Pleochroismus sodann kräftig vom dunklen Stahlblau bis zum bräunlichen Grün. Spitze Bisectrix senkrecht auf ∞P̀∞. Löslich in Salzsäure.

1,60 — 0,04 V Lepidolith. $Fe_2KLiAl_2Si_3O_8$. Schuppig. # oP vollkommen. Oft Drillinge. H = 2,5—3. G = 2,8. Spitze Bisectrix senkrecht auf oP. Achsenwinkel mittlerer Grösse. Von Säuren kaum angegriffen.

1,60 — 0,03 V Amblygonit. $LiAlPO_4F$. Dem Plagioklas ziemlich ähnlich; specifisch schwerer als Bromoform. # oP u. s. w. Sehr oft feine plagioklasähnliche, poly-

		synthetische Zwillingsbildung; oft zwei auf einander senkrechte Systeme. H = 6. G = 3,0 — 3,1. Farblos. Kaum löslich in Salzsäure; besser in Schwefelsäure.
1,60 — 0,03	V	Paragonit. $H_2NaAl_3Si_3O_{12}$. Schuppig. # oP vollkommen. H = 2 — 2,5. G = 2,8 — 2,9. Farblos. Spitze Bisectrix senkrecht auf oP. Achsenwinkel mittlerer Grösse. Kaum löslich in Säure.
1,60 + 0,04	IV	Humit. $Mg_7Si_3O_{12}(F,OH)_2$. # oP. H = 6,5. G = 3,1 — 3,2. Gelblich mit deutlichem Absorptionsunterschied. Der geschwindeste Strahl wird am kräftigsten absorbirt. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von Kieselsäure.
1,61 — 0,05	V	Phlogopit. $(H,K)_2(Mg,Fe)_2(Al,Fe)_2Si_3O_{18}$. Schuppig. # oP. H = 3. G = 2,8 — 3. Oft bräunlich. Achsenwinkel meistens grösser als beim Biotit (bis etwa 15°). Kaum angegriffen von Salzsäure, besser von Schwefelsäure unter Hinterlassung eines Kieselskeletts.
1,61 — 0,04	V	Muscovit. $H_2KAl_3Si_3O_{12}$. Schuppig. # oP. H = 2 — 3. G = 2,8 — 3,1. Farblos. Achsenwinkel mittlerer Grösse. Löslich weder in Salzsäure noch in Schwefelsäure.
1,61 — ?	II	Torbernit. $CuU_2P_2O_{12} . 8H_2O$. Schuppig. # oP und ∞ P ∞ (oft rechteckige Täfelchen). H = 2 — 2,5. G = 3,4 — 3,6. Kaum löslich in Salzsäure, besser in Salpetersäure.
± 1,61	?	Pitticit. Wasserhaltiges Ferriarseniat und Ferrisulfat. H = ± 3. G = ± 2. Bräunlich.
± 1,61	?	Gummit. $CaFe_2PbSiO_7$ u. s. w. H = 3. G = 3,9 — 4,5.
± 1,61	?	Glaukonit. Hauptsächlich ein wasserhaltiges Ferri- und Kalisilicat. H = 2. G = 2,3 — 3. Grüne Körner, welche aus aggregirten, feinen, doch deutlich anisotropen Theilchen bestehen. Löslich in heisser Salzsäure unter Hinterlassung eines Kieselskeletts.

± 1,61 — ? Kalait. $Al_4P_2O_{11} . 5H_2O$. Feinkörnige, anisotrope Aggregate. H = 6. G = 2,6 — 2,8. Häufig blau (Türkis). Löslich in Salzsäure.

1,61 + 0,01 — IV Topas. $Al_2SiO_4(F,OH)_2$. # oP. H = 8. G = 3,4 — 3,6. Farblos. Die Verticalachse ist spitze Bisectrix. Achsenwinkel wechselnder Grösse. Unlöslich in Salzsäure und kaum in Schwefelsäure.

1,61 + 0,02 — V Pektolith. $HNaCa_2Si_3O_9$. Stengelig nach oP und $\infty\bar{P}\infty$ (auch # oP und $\infty\bar{P}\infty$). H = 5. G = 2,7 — 2,9. Farblos. Die kürzere Ellipsoidachse liegt den Stengeln parallel (beim Wollastonit dagegen die mittlere). Gelatinirt mit Salzsäure.

1,61 + 0,03 — V Chondrodit. $Mg_5Si_2O_8(F,OH)_2$. # oP. H = 6,5. G = 3,1 — 3,2. Bräunlich. Deutlicher Absorptionsunterschied. Grosser Achsenwinkel.

1,61 + 0,03 — IV Calamin. $H_2Zn_2SiO_5$. Bisweilen faserig. # ∞P auch noch $\bar{P}\infty$. H = 5. G = 3,4 — 3,5. Farblos. Achsenwinkel ziemlich gross. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,62 — 0,00 — IV Uranocircit. $BaU_2P_2O_{12} . 8H_2O$. Rechteckige Tafeln. # oP, $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\check{P}\infty$. H = 2 — 3. G = 3,53. Gutes Achsenbild mit kleinem Winkel.

± 1,62 — ? — IV Autunit. $CaU_2P_2O_{12} . 8H_2O$. # oP. H = 2 — 2,5. G = 3 — 3,2. Gelblichgrün. Gutes Achsenbild. Löslich in Salpetersäure.

1,62 + 0,01 — IV Coelestin. $SrSO_4$. # $\infty\check{P}\infty$, auch $\bar{P}\infty$ (76°) (cf. Baryt). H = 3 — 3,5. G = 3,9 — 4 (rein 3,962). Farblos. Achsenwinkel gross. Löslich in heisser concentrirter Schwefelsäure.

1,62 + 0,03 — IV Prehnit. $H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$. # oP. H = 6 — 7. G = 2,8 — 3. Farblos. Achsenwinkel ziemlich gross. Nach Glühung löslich in Salzsäure.

1,63 — 0,03 — IV Gedrit. $(Mg,Fe)SiO_3$, jedoch mit Al_2O_3. # ∞P, nicht selten von horizontalen Rissen durchzogen. H = 5,5. G = 3,1 — 3,2. Die kürzere Ellipsoidachse liegt den Nadeln parallel. Pleochroismus. Unlöslich in Säuren.

1,63 — 0,03 V Tremolith. $CaMg_3Si_4O_{12}$. Stengelige Aggregate. Die kürzere Ellipsoidachse bildet mit der Stengelachse einen Auslöschungswinkel von bis 18°. ⋕ ∞ P. H = 5 — 6. G = 2,9 — 3. Oefters Querabsonderung. Unlöslich in Säuren.

1,63 — 0,01 V Wollastonit. $CaSiO_3$. Stengelig nach der Symmetrieachse. ⋕ ∞ P ∞ und oP. H = 4,5 — 5. G = 2,8 — 2,9. Die Symmetrieachse ist die mittlere Ellipsoidachse. Gelatinirt mit heisser Salzsäure.

1,63 — 0,00 II Melilith. $(Ca,Mg,Na_2)_7(Al,Fe)_2Si_5O_{20}$. H = 5 — 5½. G = 2,9 — 3,0. Farblos und gelblich. Nicht immer optisch negativ. Gelatinirt mit Salzsäure.

± 1,63 ? Seladonit. Ein Silicat von schwankender Zusammensetzung, enthält Eisenoxydul und auch Wasser. Aggregat feiner polarisirender Körnchen. H = 1 — 2. G = 2,8 — 2,9. Grün. Wegen der kräftigen Eigenfarbe ist ein bunter Rand kaum je zu beobachten. Löslich in heisser Salzsäure unter Hinterlassung von Kieselsäure.

1,63 + 0,01 IV Danburit. $CaB_2Si_2O_8$. H = 7 — 7,5. G = 3,0. Farblos, auch gelblich. Die spitze Bisectrix hat für verschiedene Farben eine verschiedene Lage. Achsenwinkel gross. Kaum löslich in Salzsäure.

1,63 + 0,03 IV Anthophyllit. $(Mg,Fe)SiO_3$. ⋕ ∞ P, oft horizontale Risse. Die Verticalachse ist die kürzere Ellipsoidachse. Unlöslich in Säuren.

1,63 + 0,05 V Annabergit. $Ni_3As_2O_8 . 8H_2O$. Haarförmig (die längere Ellipsoidachse liegt den Haaren parallel). ⋕ ∞ P̀ ∞. H = 2,5. G = 3,0 — 3,1. Spitze Bisectrix senkrecht auf ∞ P̀ ∞. Grün. Pleochroismus. Löslich in Salzsäure.

1,63 + 0,05 V Erythrin. $Co_3As_2O_8 . 8H_2O$. Roth. G = 2,9 — 3,0. Pleochroismus. Sonst s. Annabergit.

1,64 — 0,04 V Lasulith. $H_2(Mg,Fe)Al_2P_2O_{10}$. H = 5 — 6. G = 3 — 3,1. Fast immer blau. Pleochroismus von blau bis farblos. Kaum löslich in Säuren.

1,64 — 0,03	V	Uralit. Hauptsächlich $Ca(Mg, Fe)_3 Si_4 O_{12}$. Faserig. Die Faserachse fällt mit der kürzeren Ellipsoidachse fast zusammen. (cf. Aktinolith.)
1,64 — 0,03	V	Aktinolith. Hauptsächlich $Ca(Mg, Fe)_3 Si_4 O_{12}$. # ∞P. H = 5 — 6. G = 2,9 — 3,3. Die kürzere Ellipsoidachse fällt mit der Verticalachse fast zusammen. Der Auslöschungswinkel zwischen beiden Richtungen beträgt höchstens 22°.
1,64 — 0,02	V	Karpholith. $H_4 Mn Al_2 Si_2 O_{10}$. Fasern, deren Achse mit der längeren Ellipsoidachse nur einen kleinen Winkel macht. H = 5 — 5,5. G = 2,9. Gelb. Absorptionsunterschied. Kaum löslich in Säuren.
1,64 — 0,02	III	Turmalin. Zusammensetzung äusserst complicirt. Oft stengelig. H = 7 — 7,5. G = 2,9 — 3,3. Meistens farbig mit kräftigem Pleochroismus. Bisweilen optisch anomal. Kaum löslich in Säuren.
1,64 — 0,01	IV	Andalusit. $Al_2 Si O_5$. H = 7 — 7,5. G = 3,1 — 3,2. Achsenwinkel sehr gross. Pleochroismus von röthlich bis grünlich. Unlöslich in Säuren.
1,64 — 0,00	II	Sarkolith. $(Ca, Na_2)_3 Al_2 Si_3 O_{12}$. H = 5,5 — 6. G = 2,5. Farblos, auch röthlich. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,64 — 0,00	III	Apatit. $Ca_5 P_3 O_{12}(F, Cl)$. H = 5. G = 3,2. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Löslich in Salzsäure.
± 1,64	II	Zeunerit. $Cu U_2 As_2 O_{12} \cdot 8 H_2O$. # oP vollkommen. H = 2,5. G = 3,5. Grün. Löslich in Salpetersäure.
1,64	I	Salmiak. NH_4Cl. H = 1,5 — 2. G = 1,5 — 1,6. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Wasserlöslich.
1,64 + 0,01	IV	Baryt. $BaSO_4$. # $\infty \breve{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$ (78° cf. Cölestin). H = 3 — 3,5. G = 4,3 — 4,6. Farblos. Kleiner Achsenwinkel; unter Umständen scheinbar optisch einachsig. Löslich in heisser concentrirter Schwefelsäure.
1,65 — 0,02	V	Glaukophan. $Na Al Si_2 O_6$. Stengelig. # ∞P mit deutlichen Querrissen. H = 6 — 6,5. G = 3,1. Blau, Pleochroismus von blau bis farblos. Die kürzere Ellipsoidachse macht einen Auslöschungswinkel von 6° mit der Stengelachse. Kaum löslich in Säure.

1,65 — 0,02	V	Amphibol (grüner, gewöhnlicher). H = 6 G = 3,2 Pleochroismus von grün bis gelblich. Auslöschungswinkel bis zu 20°. Kaum löslich in Säuren.
± 1,65	V	Margarit. $H_2 Ca Al_4 Si_2 O_{12}$. Blätterig. # oP vollkommen. H = 3,5 — 4,5. G = 3,0 — 3,1. Farblos. Spitze Bisectrix senkrecht auf oP. Grosser Achsenwinkel (grösser als beim Muscovit).
1,65 + 0,02	III	Phenakit. $Be Si O_4$. H = 7,5 — 8. G = 3,0. Farblos. Unlöslich in Säuren.
1,65 + 0,02	V	Euklas. $H Be Al Si O_5$. # vollkommen nach $\infty \grave{P} \infty$, auch nach $\bar{P} \infty$. H = 7,5. G = 3,1. Gelblich und so weiter; pleochroitisch, wenn genügend gefärbt. Unlöslich in Säuren.
1,65 + 0,03	IV	Forsterit. $Mg Si O_4$. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 6 — 7. G = 3,2 — 3,3. Farblos. Gelatinirt mit Salzsäure, doch oft schwierig.
1,65 + 0,03	V	Spodumen. $Li Al Si_2 O_6$. # ∞P. H = 6,5 — 7. G = 3,1 — 3,2. Farblos. Auslöschungswinkel bis zu 26°. Unlöslich in Säuren.
1,66 — 0,17	III*	Calcit. $Ca CO_3$. # R. H = 3. G = 2,6 — 2,8 (rein 2,714). Schwimmt auf Bromoform. (Im Gegensatz zu Dolomit, Magnesit und Aragonit). Farblos. Löslich schon in kalter, verdünnter Salzsäure. Wegen der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach R gelangt $\varepsilon = 1,49$ nur selten zur Beobachtung. Meistens findet man $\varepsilon = \pm 1,56$. Aehnliches gilt selbstverständlich von den übrigen rhomboëdrischen Carbonaten.
1,66 — 0,03	III	Pyrosmalith. $H_7 (Fe, Mn)_5 Si_4 O_{16}$. # oP. H = 4 — 4,5. G = 3,1 — 3,2. Grünlich. Löslich in concentrirter Salpetersäure.
1,66 — 0,01	V	Clintonit. $(H_2 Ca Mg_4 Si_3 O_{12})_4$ $(H_2 Ca Mg Al_6 O_{12})_5$. # oP vollkommen. H = 4 — 5. G = 3,1. Gelblich. Spitze Bisectrix senkrecht auf oP. Kleiner Achsenwinkel. Löslich in Salzsäure.
1,66 + 0,01	IV	Enstatit. $Mg SiO_3$. # ∞P. Verticalachse = kleinere Ellipsoidachse. H = 5,5. G = 3,1 — 3,3. Farblos. Unlöslich in Säuren. Verwittert zu Bastit.

1,66 + 0,02 VI Jadëit. $NaAlSi_2O_6$. Oft faserig (auch die Spaltstücke). H = 6,5 — 7. G = 3,3 — 3,4. Grünlich. Auslöschungswinkel bis zu 40°.

1,66 + 0,02 IV Sillimanit. Al_2SiO_5. Faserig. # ∞ $\bar{P}$ ∞. H = 6 — 7. G = 3,2. Farblos. Die kürzere Ellipsoidachse liegt den Fasern parallel. Unlöslich in Säuren.

1,66 + 0,04 IV Olivin. $(Mg, Fe)_2SiO_4$. H = 6,5 — 7. G = 3,3 — 3,4. Farblos bis gelblich. Wird mehr oder weniger leicht angegriffen von Salzsäure unter Hinterlassung von Kieselsäure.

1,67 — 0,15 IV Strontianit. $SrCO_3$. Oft in Nadeln, mit deren Achse die längere Ellipsoidachse zusammenfällt. H = 3,5. G = 3,6 — 3,8. Löslich in verdünnter Salzsäure.

1,67 — 0,04 V Datolith. $HCaBSiO_5$. H = 5 — 5,5. G = 2,9 — 3. Farblos. Achsenwinkel gross. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,67 — 0,02 V Nephrit. Chemisch etwa gleich Aktinolith. Faserig, zäh. H = 6,5. G = 3,0. Grün. Auslöschungswinkel bis zu 11°.

1,67 — 0,02 IV Monticellit. $MgCaSi_2O_4$. H = 5 — 5,5. G = 3,0 — 3,3. Farblos. Löslich in Salzsäure.

1,67 — 0,01 II Gehlenit. $Ca_3Al_2Si_2O_{10}$. H = 5,5 — 6. G = 3,0 — 3,1. Grünlich bis bräunlich. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,67 — 0,01 IV(I!) Boracit. $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$. H = 7 . G = 2,9 — 3. Farblos. Schwerlöslich in Salzsäure.

1,67 + 0,03 V Diopsid. $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$. H = 5 — 6 . G = 3,3. Farblos bis grünlich. Auslöschungswinkel bis 40°.

1,67 + 0,05 III* Dioptas. H_2CuSiO_4. # R. H = 5 . G = 3,3. Grün. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,68 — 0,18 III* Dolomit. # R, vollkommen. H = 3,5 — 4,5. G = 2,9 — 3,0. (cf. Calcit). Farblos. Kaum löslich in kalter Salzsäure, gut in heisser. Das extreme ε nur selten zu beobachten. (cf. Calcit).

1,68 — 0,15 IV Witherit. $BaCO_3$. Oft faserig . # ∞P . H = 3 — 3,5. G = 4,2 — 4,3. Farblos. Faserachse = grössere Ellipsoidachse. Löslich in verdünnter Säure.

1,68 + 0,01	IV	Triphylin. Li (Fe, Mn) PO_4 . # o P . H = 4 — 5. G = 3,5 — 3,6. Oft grünlich. Löslich in Salzsäure.
1,68 + 0,02	V	Diallag. Ca (Mg, Fe) $Si_2 O_6$ mit wenig Al. Blätterig nach $\infty \bar{P} \infty$. H = 4 und mehr. G = 3,2 — 3,3. Grünlich und bräunlich. Die Blättchen nach $\infty \bar{P} \infty$ zeigen ein Achsenbild.
1,68 + 0,03	V	Omphacit cf. Diopsid.
1,69 — 0,16	IV	Aragonit. Ca CO_3 . H = 3,5 — 4 . G = 2,9 — 3. (rein = 2,936). Farblos, ziemlich kleiner Achsenwinkel. Löslich in Salzsäure. Sinkt in Bromoform dem Calcit gegenüber; schwimmt auf Jodmethylen dem Strontianit gegenüber.
1,69 — 0,16	V	Barytocalcit. Ba Ca $C_2 O_6$. # P . H = 4 . G = 3,6 — 3,7. Besser löslich in verdünnter als in concentrirter Salzsäure
1,69 — 0,15	IV	Alstonit. (Ba, Ca) CO_3 . # ∞ P und $\infty \breve{P} \infty$. H = 4 — 4,5 . G = 3,7 — 3,8. Farblos. Löslich in Salzsäure.
1,69 + 0,02	VI	Axinit. H(Ca, Fe)$_3$ $Al_2 B Si_4 O_{12}$ # $\infty \breve{P} \infty$. H = 6,5—7. G = 3,3. Bräunlichgrau bis bläulichgrau. Bisweilen pleochroitisch, grünlich-bläulich und bläulich. Unlöslich in Salzsäure.
1,69 + 0,02	III*	Troostit. (Zn, Mn)$_2$ Si O_4 . H = 5,5 . G = 4 — 4,1. Grünlich bis bläulich. Löslich in Salzsäure.
1,70 — 0,01	IV	Hypersthen. (Mg, Fe) Si O_3 mit vielem Fe . # ∞ P. Oft blätterig nach $\infty \breve{P} \infty$. H = 6 . G = 3,3 — 3,4. Pleochroitisch von grünlich (Säulenstrahl) bis bräunlich. Unlöslich in Säure.
± 1,70	IV	Tirolit . $Cu_5 As_2 O_{10}$. 9 $H_2 O$. # o P vollkommen. H = 1 — 1,5 . G = 3 — 3,1. Grün bis blau. Spitze Bisectrix senkrecht zu den Spaltblättchen. Wegen des Fehlens prismatischer Ränder ist der Brechungsindex schwierig zu bestimmen. Löslich in Salzsäure.
1,70 + 0,00	IV	Zoisit. H Ca_2 (Al, Fe)$_3$ $Si_3 O_{13}$. Säulen . # $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 6 . G = 3,3 — 3,4. Farblos. Kaum löslich in Salzsäure.
1,70 + 0,02	III*	Willemit. Zn Si O_4 . H = 5,5 . G = 3,9 — 4,2. Farblos. Gelatinirt mit Salzsäure.

1,70 + 0,03 V Wöhlerit. $Na_5\ Ca_{10}\ Nb_2\ Zr_3\ Si_{10}\ F_3\ O_4$. # $\infty \check{P} \infty$. H = 5 — 6 . G = 3,4. Gelblich. Löslich in concentrirter Salzsäure unter Hinterlassung von $Si\,O_2$ und $Nb_2\,O_5$.

1,70 + 0,04 IV Euchroit. $Cu_4\,As_2\,O_9$. 7 H_2O . H = 3,5 — 4 . G = 3,3 — 3,4. Grün, kaum pleochroitisch. Löslich in Salpetersäure.

1,70 + 0,05 V Gadolinit. $Fe\,Be_2\,Y_2\,Si_2\,O_{10}$. H = 6,5 — 7. G = 4 — 4,3. Nicht selten zum Theil einfachbrechend, kein Pleochroismus, mehr oder weniger pigmentirt. Gelatinirt zum Theil mit Salzsäure.

1,70 + 0,05 IV Diaspor. Al O . O H . # $\infty \check{P} \infty$ (der Achsenebene parallel). Pleochroitisch, unlöslich in Säuren.

1,71 — 0,02 V Arfvedsonit. Hauptsächlich $Na_2\,Fe_3\,Si_3\,O_{12}$. # ∞ P. H = 5,5 — 6 G. = 3,3 — 3,6. Pleochroitisch. Säulenstrahl blau, der andere bläulich-grün. Auslöschungswinkel bis zu 14°. Unlöslich in Säuren.

1,71 I Pharmakosiderit. $Fe_8\,As_6\,O_{27}$. 15 H_2O . H = 2,5 . G = 2,9 — 3. Grünlich bis bräunlich. Bisweilen optisch anomal. Bunte Ränder nicht deutlich. Löslich in Salzsäure.

1,71 + 0,00 IV Thulit. cf. Zoisit, jedoch etwas manganhaltig. Pleochroismus von Rosa bis Hellbraun.

1,71 + 0,02 V Augit. cf. Diopsid, jedoch $Al_2\,O_3$- und $Fe_2\,O_3$-haltig # ∞ P . H = 5 — 6 . G = 2,9 — 3,5. Meistens farbig, jedoch dem Amphibol gegenüber nur selten einigermaassen bedeutend pleochroitisch. Von Säuren kaum angegriffen.

1,72 — 0.20 III* Magnesit. $Mg\,CO_3$. H = 4 — 4,5 . G = 2,9 — 3,1. Farblos. Löslich in heisser Salzsäure (cf. Dolomit und Calcit).

1,72 — 0,00 II Idokras. Ca_6 (Al, Fe)$_3$ (O H, F) $Si_5\,O_{20}$. H = 6,5 . G = 3,4 — 3,5. Oft braun. Bisweilen optisch anomal (zweiachsig). Kaum löslich in Salzsäure.

1,72 I Spinell. $Mg\,Al_2\,O_4$. H = 8 . G = 3,6 — 3,7. Dem Granat gegenüber kaum je optisch anomal. Unlöslich in Säuren.

1,72 + 0,00 V **Chloritoid.** $H_2 Fe Al_2 Si O_7$ # o P . H = 6 . G = 3,5 — 3,6. Spitze Bisectrix nicht ganz senkrecht zu den Spaltblättchen. Achsenwinkel schwankend. Nicht alle Abarten sind löslich in Salzsäure.

1,72 + 0,00 V **Klinozoisit.** $H Ca_2 Al_3 Si_3 O_{13}$. # o P auch $\infty \bar{P} \infty$. H = 6 — 7 . G = 3,3 — 3,5. Die Spaltsplitter gehen der mittleren Ellipsoidachse parallel. Kaum oder nicht löslich in Salzsäure.

1,72 + 0,00 V **Sapphirin.** $Mg_5 Al_{12} Si_2 O_{27}$. H = 7,5 . G = 3,5. Pleochroismus bläulich bis farblos nur in den grösseren Körnern. Unlöslich in Säuren.

1,72 + 0,03 VI **Babingtonit.** (Ca, Fe, Mn) $Si O_3$. Oft stengelig. # ∞ 'P und ∞ P'. H = 5,5 — 6 . G = 3,3 — 3,4. Pleochroitisch vom bräunlichen Grün bis zum bläulichen Grün. Auslöschungswinkel bis zu 34°. Unlöslich in Säuren.

1,72 + 0,03 VI **Paisbergit.** (Mn, Ca, Fe) $Si O_3$. # ∞ 'P' . H = 5 — 5,5 . G = 3,5 — 3,6. Roth. Pleochroismus. Rosa bis farblos. Kaum löslich in Salzsäure.

1,72 + 0,03 VI **Fowlerit** cf. Paisbergit, jedoch reicher an Zn und Fe.

1,72 + 0,03 VI **Rhodonit** cf. Paisbergit.

1,72 + 0,05 IV **Libethenit.** $4 Cu P_2 O_9 . H_2 O$. H = 4 . G = 3,6 — 3,8. Grün, kaum pleochroitisch. Kräftige Dispersion der optischen Achsen. Bunte Ränder undeutlich. Löslich in Salzsäure.

1,72 + 0,08 II **Xenotim.** $Y P O_4$. # ∞ P . H = 4,5 . G = 4,5 — 4,6. Oft gelblich. Unlöslich in Säuren.

1,73 — 0,05 IV **Anthophyllit.** $(H, Na, K)_4 (Fe, Mn)_4 (Si, Ti)_5 O_{16}$. # $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 3,5 . G = 3,3 — 3,4. Braun, pleochroitisch, doch in den Spaltblättchen kaum merklich. Achsenwinkel sehr gross. Kaum löslich in Salzsäure.

1,73 — 0,01 VI **Disthen.** $Al_2 Si O_5$. # $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 5 bis 7 (beziehungsweise Länge und Quere) . G = 3,6 bis 3,7. Farblos. Achsenwinkel sehr gross. Auslöschungwinkel auf $\infty \bar{P} \infty$ = 30°, auf $\infty \breve{P} \infty$ = 8°. Unlöslich in Säuren.

1,73 + 0,04	V	Piemontit. $HCa_2(Al, Fe, Mn)_3Si_3O_{13}$. # oP und $\infty\bar{P}\infty$ vollkommen. H = 6,5 . G = 3,4. Spaltsplitterachse = mittlere Ellipsoidachse. Pleochroismus prachtvoll (Orange bis Carmin). Gelatinirt mehr oder weniger leicht mit Salzsäure.
± 1,74	V	Orthit. $(Ca, Fe, Ce)_2(Al, Fe, Ce)_3Si_3O_{12}$. H = 5,5 bis 6 . G = 3—4. Sehr dunkel, Pleochroismus bräunlich bis grünlich. Nur zum Theil anisotrop. Gelatinirt zuweilen mit Salzsäure.
1,74	I	Periklas. MgO. # $\infty O \infty$. H = 6 . G = 3,8. Farblos. Zuweilen Spannungsdoppelbrechung in der Nähe negativer Oktaeder. Kaum löslich in Salzsäure.
± 1,74	V	Ottrelith. cf. Chloritoid.
1,74	I	Grossular. $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Farblos. Nicht selten optisch anomal. H = 6,5 — 7 . G = 3,4 – 3,6. Kaum oder nicht löslich in Salzsäure.
1,74	I	Helvin. $(Mn, Be, Fe)Si_3O_{12}S$. H = 6 — 6,5 . G = 3,2 — 3,4. Gelblich. Gelatinirt mit Salzsäure unter H_2S-entwickelung.
± 1,74	IV	Lievrit. $HCaFe_3Si_2O_9$. Oft stengelig. H = 5,5—6. G = 3,9 — 4,1. Sehr dunkel (braun). Pleochroismus dunkel kaffeebraun bis opak. Gelatinirt mit Salzsäure.
1,74 + 0,01	IV	Staurolith. $HFeAl_5Si_2O_{13}$. # $\infty\breve{P}\infty$. H = 7 — 7,5. G = 3,7 — 3,8. Pleochroismus von röthlichem Braun bis farblos. Grosser Achsenwinkel. Unlöslich in Säuren.
1,75 — 0,07	V	Amphibol (Andesitischer). $Ca(Mg, Fe)_3Si_4O_{12}$ mit vielem Fe_2O_3. # ∞P. H = 5 — 6 . G = 3,3. Braun, pleochroitisch (Absorptionsunterschied). Säulenstrahl am meisten absorbirt. Auslöschungen meistens äusserst klein. Kaum löslich in Salzsäure.
1,75	I	Pyrop. $(Mg, Fe)_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. H = 7,5 . G = 3,7 — 3,8. Roth.
1,75	I	Pleonast. $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$. H = 8 . G = 3,65. Braun.
1,75 + 0,01	IV	Chrysoberyll. $BeAl_2O_4$. # $\infty\breve{P}\infty$. H = 8,5 . G = 3,7—3,8. Farblos. Wenn farbig, dann pleochroitisch. Achsenwinkel klein. Unlöslich in Säuren.

1,76	I	Arsenolith. As_2O_3 . # 0 . H = 1,5 . G = 3,7. Farblos. Kaum löslich in Wasser, leicht in Salzsäure.
1,78	I	Hercynit. $FeAl_2O_4$. H = 7,5 — 8 . G = 3,9 — 4. Dunkelgrün. Unlöslich in Säuren.
1,78	I	Hessonit. $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. H = 6,5—7 . G = 3,4—3,6. Gelblich.
1,77 — 0,04	V	Epidot. $HCa_2(Al, Fe)_3Si_3O_{13}$ # o P auch ∞ $\overline{P}$ ∞ vollkommen. H = 6—7 . G = 3,3—3,5. Pleochroismus von grüngelb (Citronengelb) bis farblos. Achse der Spaltsplitter = mittlere Ellipsoidachse. Achsenwinkel gross. Kaum löslich in Salzsäure.
1,77 — 0,01	III	Korund. Al_2O_3 . H = 9 . G = 3,9—4,0. Farblos, jedoch auch blau (Sapphir) und roth (Rubin). Bisweilen optische Anomalien. Unlöslich in Säuren.
1,77	I	Gahnit. $ZnAl_2O_4$ # 0 . H = 8 . G = 4,3 — 4,4. Farblos und grünlich. Unlöslich in Säuren.
1,78 — 0,04	VI	Aenigmatit. Na- und Fe-reicher Amphibol . # ∞ 'P.' Sehr dunkelbraun. H = 5,5 . G = 3,7—3,8. Auslöschungswinkel bis zu 39°. Kaum löslich in Säuren.
1,80 — 0,04	IV	Tephroit. $(Mn,Mg)_2SiO_4$. H = 5,5—6 . G = 4—4,1. Kaum pleochroitisch (bräunlich bis grünlich). Gelatinirt mit Salzsäure.
1,80 + 0,04	V	Monacit. $(Ce, La)PO_4$ # o P, auch ∞ $\overline{P}$ ∞ . H = 5 bis 5,5 . G = 4,9—5,3. Bräunlich. Löslich in Salzsäure.
1,81 — 0,05	V	Akmit. $NaFeSi_2O_6$. # ∞ P . H = 6—6,5 . G = 3,5. Dunkelbraun. Pleochroismus von Braun bis Gelb. Auslöschungswinkel gering (bis 6°), doch ist der Säulenstrahl der geschwindere (Unterschied gegenüber den meisten andern Amphibol- und Pyroxenmineralien). Kaum löslich in Säuren.
1,81 — 0,05	V	Aegirin. cf. Akmit, doch Pleochroismus von bläulich bis grünlich.
1,81	I	Almandin. $(Fe,Mg)_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. H = 7—7,5. G = 4,1 —4,3. Roth. Kaum löslich in Salzsäure.
1,81	I	Spessartin. $(Mn, Fe)_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. H = 7 . G = 3,8—4,3. Röthlich.

1,81 + 0,03 IV Strengit. H_4FePO_6 . H = 3—4 . G = 2,9. Rothbraun. Pleochroismus röthlichbraun bis farblos. Löslich in Salzsäure, nicht in Salpetersäure.

± 1,83 I Uwarowit. $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. H = 7,5 — 8 . G = 3,4 bis 3,5. Grün. Bisweilen trüb und pigmentirt. Unlöslich in Säuren, auch nach dem Glühen.

1,83 + ? IV Olivenit. $H_2Cu_4AsO_{10}$. Nadeln . H = 3 . G = 4,1 bis 4,4. Nadelstrahl der langsamere. Bisweilen pleochroitisch von grün bis bläulichgrün. Löslich in Salzsäure.

1,83 + 0,10? IV Descloizit. $H_2(Pb,Zn)_4V_2O_{10}$. H = 3,5 . G = 5,9 bis 6,2. Braun. Pleochroismus schwach, von grün bis bläulichgrün. Löslich in Salpetersäure.

1,84? + 0,03? IV Skorodit. H_4FeAsO_6 # $\infty\bar{P}\infty$. H = 3,5 — 4 . G = 3,1—3,2. Grün, sehr deutliche Dispersion der Achsen. Achsenwinkel gross. Die Polarisationsfarben sind eigenthümlich. Löslich in Salzsäure, nicht in Salpetersäure.

Zweite Hauptabtheilung.

A. Indices grösser als 1,83 und kleiner als 1,93.

Isotrop.

I Aplom. $Ca_3(Fe,Al)_2Si_3O_{12}$. H = 7 . G = 3,8. Grünlich.

I Melanit. $Ca_3(Fe,Ti,Al)_2(Si,Ti)_3O_{12}$. H = 7 . G = 3,8 — 4,1. Bräunlich grün.

I Topazolith. $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. H = 7 . G = 4,1. Braun. Sehr oft optisch anomal.

Einachsig negativ.

0,20 III* Siderit. $FeCO_3$. # R vollkommen. H = 3,5 — 4,5 . G = 3,7 bis 3,9. Farblos. Löslich in Salzsäure. Das ε des Spaltrhomboeders beträgt etwa 1,75.

0,20 III* Smithsonit. $ZnCO_3$. # R vollkommen. H = 5 . G = 4,1 — 4,5. Farblos. Löslich in Salzsäure (auch in Kalilauge).

0.20 III* Rhodochrosit. $MnCO_3$. # R vollkommen. H = 3,5—4,5 . G = 3,3—3,6. Roth. Schwer löslich in kalter Salzsäure.

Einachsig positiv.

0,02 II Scheelit. $CaWO_4$. # P. H = 4,5—5. G = 5,9 — 6,1. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von Wolframsäure.

0,05 II Zirkon. $ZrSiO_4$. H = 7,5. G = 4,5—4,7. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Prachtvoll bunt in geschmolzenem Schwefel, der im Begriff des Erstarrens ist. (ω).

0,64 II Calomel. Hg_2Cl_2. H = 1—2. G = 6,4—6,5. Farblos. Nur zum Theil löslich in Salzsäure.

Zweiachsig.

0,01 IV Anglesit. $PbSO_4$. H = 3. G = 6,2—6,4 (rein 6,316). Farblos. Achsenwinkel sehr gross. Kaum löslich in Salzsäure.

0,01 Arseniosiderit. $H_9Cu_3Fe_4As_3O_{21}$. Faserig. H = 1—2. G = 3,5. Gelb. Pleochroismus fehlt. Löslich in Salzsäure.

0,02 V Triplit. $(Mn,Fe)_2FPO_4$. H = 4—5,5. G = 3,5—3,8. Löslich in Salzsäure.

0,02 IV Cerit. $H_3(Ca,Fe)Ce_3Si_3O_{13}$. H = 5,5. G = 4,9—5. Braun. Gelatinirt mit Salzsäure.

0,02 IV Atakamit. $H_3Cu_2ClO_3$. Stengelig. # $\infty\breve{P}\infty$. H = 3 — 3,5. G = 3,8. Grün; kein Pleochroismus. Recht deutliche Dispersion der optischen Achsen. Löslich in Salzsäure.

0,04 V Phosphorochalcit. $H_6Ca_6P_2O_{14}$. Faserig. H = 4—5. G = 3,4 bis 4,4. Grün, kaum pleochroitisch. Der Faserstrahl ist der geschwindere. Löslich in Salpetersäure.

0,05 V Klinoklas. $H_6Ca_6As_2O_{14}$. Faserig. # oP. H = 2,5 — 3. G = 4,2 — 4,4. Grün, pleochroitisch. (Faserstrahl hell grünlichblau, der andere dunkelblau). Auslöschungswinkel etwa 10°. Achsenwinkel sehr gross. Löslich in Salpetersäure.

0,05 V Kraurit. $H_3Fe_2PO_7$. Faserig, spröd. H = 3,5—4. G = 3,3—3,5. Grün, pleochroitisch von bläulich bis dunkelgrün. Löslich in Salzsäure.

0,05 IV Fayalit. Fe_2SiO_4. H = 6,5. G = 4—4,1. Gelb. Gelatinirt mit Salzsäure.

0,10 V Titanit. $CaTiSiO_5$. H = 5—5,5. G = 3,4—3,6. Pleochroismus von röthlich bis farblos. Achsenwinkel nicht sehr gross. Sehr deutlich $\varrho > v$. Kaum löslich in Salzsäure.

0,12 Xanthosiderit. $H_4Fe_2O_5$. Faserstrahl der langsamere.

0,20 VI Chalkosiderit. $H_{16} Ca Fe_6 P_4 O_{28}$. H = ? . G = 3,1. Grün, kein Pleochroismus.

0,20 IV Molybdit. erdig. Pleochroitisch; Faserstrahl (der langsamere) gelblich, der andere farblos.

0,20 V Malachit. $H_2 Cu_2 CO_5$. Nadelförmig. # oP, auch ∞P̀∞. H = 3,5 — 4. G = 3,7 — 4,1. Grün, pleochroitisch. Der Nadelstrahl ist gelblichgrün, der andere bläulichgrün. Löslich in Salzsäure.

0,20 V Azurit. $H_2 Cu_3 C_2 O_8$. # P̆∞. H = 3,5 — 4. G = 3,7 — 3,8. Blau, in gewissen Lagen deutlicher Absorptionsunterschied. Löslich in Salzsäure.

B. Indices grösser als 1,93.

Isotrop.

I Diamant. C, # O. H = 10. G = 3,58. Farblos; nicht selten optisch anomal.

I Senarmontit. $Sb_2 O_3$. H = 2 — 2,5. G = 5,2 — 5,3. Farblos, nicht selten optisch anomal, mit mehr oder weniger deutlichen Sectoren. Löslich in Salzsäure.

I Kerargyrit. AgCl. Geschmeidig. H = 1 — 1,5. G = 5,6. Farblos. Durch Druck anisotrop werdend. Kaum löslich in Säuren.

I Sphalerit. ZnS. # ∞O vollkommen. (Ebene Winkel = $70^{0}\,^1/_2$.) H = 3,5 — 4. G = 3,9 — 4,2. Farblos, doch oft von Eisen gefärbt. Bisweilen optisch anomal.

I Cuprit. $Cu_2 O$. # O. H = 3,5 — 4. G = 5,7 — 6. Roth. Bisweilen in isotropen Härchen (Chalkotrichit). Löslich in Salzsäure.

I Hauerit. $Mn S_2$. # ∞O∞ vollkommen. Braun. H = 4. G = 3,46. Löslich in heisser Salzsäure.

I Franklinit. $(Zn, Fe)(Fe, Mn)_2 O_4$. H = 6 — 6,5. G = 5,0 — 5,1. Braun. Löslich in heisser Salzsäure.

I Chromit. $(Fe, Cr, Mg)(Cr, Al, Fe)_2 O_4$. H = 5,5. G = 4,5 — 4,8. Kaum löslich in Säuren. Durch H und G vom folgenden Mineral zu unterscheiden.

I Picotit. $(Fe, Mg)(Al, Cr, Fe)_2 O_4$. H = 8. G = 4,1. Unlöslich in Säuren. Durch H und G vom vorigen Mineral zu unterscheiden.

Pyrochlor. Wechselnde Zusammensetzung. H = 5. G = 4,2 — 4,4.

I Alabandin. MnS. # ∞P∞ vollkommen. H = 3,5 — 4. G = 3,9 — 4,1. Löslich in Salzsäure.

(I!) Perowskit. $CaTiO_3$. Pseudoregulär. H = 5,5. G = 4,0—4,1. Löslich in heisser Schwefelsäure. Die grösseren Krystalle immer anisotrop.

Einachsig negativ.

0,01 III Vanadinit. $Pb_5ClV_3O_{12}$. H = 3. G = 6,8 — 7,2. Roth, kaum pleochroitisch. Löslich in Salpetersäure.

0,02 III Pyromorphit. $Pb_5ClP_3O_{12}$. H = 3,5 — 4. G = 6,9 — 7. Farblos, doch meistens grünlich bis bräunlich. Kein Pleochroismus. Oefters optisch anomal. Löslich in Salpetersäure.

0,07 II Anatas. TiO_2. # oP und P. H = 5,5 — 6. G = 3,8 — 3,9. Verschiedentlich gefärbt, oft blau. Nicht selten pleochroitisch. Bisweilen optisch anomal. Unlöslich in Säuren.

0,09 II Wulfenit. $PbMoO_4$. H = 3. G = 6,7 — 7,0. Farblos, doch oft gelblich; in letzterem Fall deutlicher Absorptionsunterschied. Löslich in Salzsäure unter Bildung von $PbCl_2$.

0,17 III Proustit. Ag_3AsS_3. # R. H = 2 — 2,5. G = 5,6. Roth, kaum pleochroitisch. Besser pellucid als das folgende Mineral. Löslich in Salpetersäure.

0,20 III Pyrargyrit. Ag_3SbS_3. # R. H = 2 — 2,5. G = 5,8 — 5,9. Roth, kaum pleochroitisch, weniger pellucid als das vorige Mineral. Der Vorderrand bleibt noch lange, nachdem das Blech untergeschoben, hell, eine Folge des hohen Brechungsindex.

0,25 III Hämatit. Fe_2O_3. H = 5,5 — 6,5. G = 5,2 — 5,3. Roth, doch sehr dunkel (deutlich anisotrop). Kaum löslich in Säuren.

Einachsig positiv.

0,01 III Zinkit. # oP und ∞P. H = 4 — 4,5. G = 5,4 — 5,7. Immer roth (Mn). Kein Pleochroismus. Löslich in Salzsäure.

0.01 III Jodargyrit. AgI. H = 1 — 1,5. G = 5,6 — 5,7. Farblos. Löslich in concentrirter Salpetersäure.

0,02 III Mimetesit. $Pb_5ClAs_3O_{12}$. H = 3,5 — 4. G = 7,2 — 7,3. Farblos, oft gelb. Oefters optisch anomal mit grossem Achsenwinkel. Löslich in Salpetersäure.

0,02 II Wolframit. $CaWO_4$. H = 4,5 — 5. G = 5,9 — 6,1. Farblos. Bisweilen optisch anomal. Löslich in Salzsäure unter Hinterlassung von Wolframsäure.

0,02 III Wurtzit. (Zn,Fe)S. # oP und ∞P. Braun, kaum pleochroitisch.

0,03 II Phosgenit. $Pb_2CCl_2O_3$. H = 2,5 — 3. G = 6 — 6,3. Farblos, löslich in Salpetersäure.

0,09 II Cassiterit. SnO_2. H = 6 — 7. G = 6,8 — 7. Farblos, doch oft farbig. Unlöslich in Säuren.

0,28 II Rutil. TiO_2. H = 6 — 6,5. G = 4,2 — 4,3. Braun, mehr oder weniger deutlicher Absorptionsunterschied. Bisweilen optisch anomal. Unlöslich in Säuren.

0,35 III Zinnober. HgS. # ∞R. H = 2 — 2,5. G = 8 — 8,2. Roth, der Strahl, welcher den Rissen parallel schwingt, wird am wenigsten resorbirt. Löslich in Salpetersäure.

? II Hausmannit. Mn_3O_4. H = 5 — 5,5. G = 4,7 — 4,9. Dunkelbraun. Pleochroismus kaum wahrnehmbar. Löslich in Salzsäure.

Zweiachsig.

0,02 IV Tantalit. $Fe(Ta,Nb)_2O_6$. H = 6 — 6,5. G = 6,3 — 8. Dunkelbraun. Deutlicher Absorptionsunterschied. Unlöslich in Säuren.

0,02 IV Niobit. $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$. H = 6. G = 5,4 — 6,4. Dunkelbraun (nur wenig pellucid). Unlöslich in Säuren.

0,02 V Vauquelinit. $Pb_3CuCr_2O_9$. H = 3. G = 5,8. Grün. Löslich in Salpetersäure.

0,03 V Realgar. As_2S_2. # oP und $\infty\bar{P}\infty$. H = 1,5 — 2. G = 3,4 — 3,6. Roth. Starke Dispersion der Ellipsoidachsen, indem viele Körnchen zwischen gekreuzten Nicols vor und nach einer Auslöschungslage beziehungsweise roth und grün gefärbt sind. Löslich in Salpetersäure.

0,03 IV Mendipit. # ∞P vollkommen. H = 2,5 — 3. G = 7,0 — 7,1. Farblos mit sehr seltsamen Polarisationsfarben (oft nur grün und violett; bald auch roth, doch mehr oder weniger lachsfarbig). Löslich in Salpetersäure.

0,04 IV Auripigment. # $\infty\breve{P}\infty$ vollkommen. H = 1,5 — 2. G = 3,4 — 3,5. Gelb. Stumpfe Bisectrix senkrecht auf $\infty\breve{P}\infty$. Der Strahl, welcher den Rissen parallel schwingt, wird am wenigsten absorbirt. Löslich in Salpetersäure.

0,04 IV Cotunnit. $PbCl_2$. H = 2. G = 5,2.

0,04 IV Limonit. $H_6Fe_4O_9$. Faserig. H = 5 — 5,5. G = 3,4 — 4,0. Braun. Faserstrahl der langsamere. Löslich in Salzsäure.

0,05 V Krokoit. $PbCrO_4$. H = 2,5 — 3. G = 5,9 — 6,0. Roth. Löslich in heisser Salzsäure.

0,07 IV Valentinit. Sb_2O_3. Stengelig. # $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen. H = 2,5 — 3. G = 5,6. Farblos. Optisch negativ mit kleinem Achsenwinkel. $\varrho < v$. Bei den deutlich auslöschenden Säulchen ist der Säulenstrahl der langsamere. Löslich in Salzsäure.

0,07 V Leadhillit. $H_2Pb_4C_2S_4O_{21}$. # oP vollkommen. (Die Spaltblättchen haben ein sehr schönes, fast centrales Achsenbild). H = 2,5. G = 6,3 — 6,6. Farblos. Optisch negativ. $\varrho > v$. Bisweilen polysynthetisch verzwillingt und demzufolge ein gestörtes Achsenbild. Löslich in HNO_3.

0,08 IV Manganit. $HMnO_2$. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 3,5 — 4. G = 4,2 — 4,4. Braun; pleochroitisch von Rothbraun bis Braungelb. Leicht in den opaken Polianit übergehend. Löslich in Salzsäure.

0,08 IV Goethit. $HFeO_2$. # $\infty \breve{P} \infty$. H = 5 — 5,5. G = 3,8 — 4,3. Braun; der Strahl, der den Rissen parallel schwingt, wird am wenigsten absorbirt.

0,10 V Yttrotitanit. $(Y, Al, Fe)_2SiO_5$. H = 6 — 7. G = 3,5 — 3,7. Kaum pleochroitisch. Pulver löslich in Salzsäure.

0,16 IV Brookit. TiO_2. Tafeln nach $\infty \bar{P} \infty$ (auch #). H = 5,5 — 6. G = 3,8 — 4,1. Braun. Bisectrix senkrecht zu $\infty \bar{P} \infty$. Achsenebene jedoch für Blau den Rissen parallel, für Roth senkrecht dazu.

0,28 IV Cerussit. $PbCO_3$. # ∞ P und $\infty \breve{P} \infty$. H = 3 — 3,5. G = 6,4 — 6,6. Farblos. Der kleinste Index (α) lässt sich mit der Lösung von Schwefel in Jodmethylen noch eben erreichen. Achsenwinkel klein $\varrho > v$. Optisch negativ. Löslich in Salpetersäure.

Fast opak.

V Miargyrit. $AgSbS_2$. H = 2 — 2,5. G = 5,2 — 5,3. Roth, deutlicher Absorptionsunterschied. Löslich in HNO_3 unter Hinterlassung von S und Sb_2O_3.

IV Skleroklas. $PbAs_2S_4$. Nadeln # oP. H = 3. G = 5,4. Roth.

V Pyrostilpnit. Ag_3SbS_3. Täfelchen. H = 2. G = 4,2 — 4,3. Ziemlich pellucid. Oft deutlicher Absorptionsunterschied. Roth.

V Polybasit. $(Ag, Cu)_9 SbS_6$. Tafeln. H = 2—2,5. G = 6—6,3. Roth. Kein merklicher Pleochroismus.

V Pyrostibit. Sb_2S_2O. Nadeln (b-Achse). Spaltbar parallel der Nadelachse. H = 1—1,5. G = 4,5—4,6. Roth. Nadelachsenstrahl oft am wenigsten absorbirt. Löslich in Salzsäure.

V Xanthokon. Ag_3AsS_3. Tafeln. # oP. H = 2—3. G = 5,5. Röthlich gelb.

IV Dufrenoisit. $Pb_2As_2S_5$. # oP. H = 3. G = 5,6. Kaum pleochroitisch.

Index der Mineralien, geordnet nach Groth; tabellarische Uebersicht.

Die Zahlen geben den Brechungsindex an.

Diamant > 1,93.
Realgar > 1,93.
Auripigment > 1,93.
Sphalerit (Zinkblende) > 1,93.
Alabandin (Manganblende) > 1,93.
Wurtzit (Spiauterit) > 1,93.
Hauerit (Mangankies) > 1,93.
Cinnabarit (Zinnober) > 1,93.
Miargyrit (Silberantimonglanz) > 1,93.
Skleroklas (Bleiarsenglanz) > 1,93.
Dufrenoisit > 1,93.
Proustit (Arsensilberblende, lichtes Rothgültigerz) > 1,93.
Xanthokon > 1,93.
Pyrostilpnit (Feuerblende) > 1,93.
Polybasit (Eugenglanz) > 1,93.
Molybdit (Molybdänocker) > 1,83.
Arsenolith (Arsenikblüthe) > 1,76.
Senarmontit > 1,93.
Valentinit (Antimonblüthe, weiss. Spiessglanzerz) > 1,93.
Quarz 1,54.
Chalcedon 1,55.
Tridymit 1,48.
Brookit > 1,93.
Anatas > 1,93.
Rutil > 1,93.
Zirkon > 1,83.
Cassiterit (Zinnstein) > 1,93.
Periklas 1,74.
Zinkit (Rothzinkerz) > 1,93.
Korund 1,77.
Hämatit (Eisenglanz, Rotheisenerz) > 1,93.
Cuprit (Rothkupfererz) > 1,93.
Opal 1,45.
Sassolin (Borsäure) 1,46.
Hydrargillit 1,57.
Diaspor 1,70.
Manganit > 1,93.
Goethit > 1,93.
Beauxit 1,57.
Limonit (Brauneisenerz) > 1,93.
Xanthosiderit > 1,83.
Brucit 1,54.
Hydrotalcit 1,51.
Pyrostibit (Antimonblende, Rothspiessglanzerz) > 1,96.
Sylvin (Chlorkalium) 1,49.
Salmiak 1,64.
Halit (Steinsalz) 1,54.
Kerargyrit (Chlorsilber) > 1,93.
Jodyrit (Jodsilber) > 1,93.
Fluorit (Flussspath) 1,43.
Calomel > 1,93.
Cotunnit > 1,93.
Carnallit 1,47.
Kryolith 1,34.
Mendipit > 1,93.

Atacamit $>$ 1,83.
Kaliumnitrat 1,51.
Natriumnitrat (Chilisalpeter) 1,59.
Calcit (Kalkspath) 1,66.
Dolomit 1,68.
Magnesit 1,72.
Smithsonit (Zinkspath) $>$ 1,83.
Rhodochrosit (Manganspath) $>$ 1,83.
Siderit (Eisenspath) $>$ 1,83.
Aragonit 1,69.
Alstonit 1,69.
Witherit 1,68.
Strontianit 1,67.
Cerussit (Weissbleierz) $>$ 1,93.
Barytocalcit 1,69.
Malachit $>$ 1,83.
Azurit (Kupferlasur) 1,83.
Parisit 1,57.
Phosgenit (Bleihornerz) $>$ 1,93.
Gaylussit 1,52.
Hydromagnesit 1,53.
Hausmannit $>$ 1,93.
Glaserit 1,48.
Thenardit 1,47.
Anhydrit 1,57.
Baryt (Schwerspath) 1,64.
Coelestin 1,62.
Anglesit (Vitriolbleierz) $>$ 1,83.
Krokoit (Rothbleierz) $>$ 1,93.
Wulfenit (Gelbbleierz) $>$ 1,93.
Scheelit $>$ 1,83.
Wolframit $>$ 1,93.
Alunit (Alaunstein) 1,57.
Vauquelinit $>$ 1,93.
Leadhillit $>$ 1,93.
Gyps 1,52.
Kieserit 1,46.
Epsomit (Bittersalz) 1,46.
Goslarit (Zinkvitriol) 1,48.
Melanterit (Eisenvitriol) 1,49.
Chalkanthit (Kupfervitriol) 1,55.
Fibroferrit 1,57.
Aluminit 1,47.
Polyhalit 1,55.
Kainit 1,47.

Spinell 1,72.
Pleonast (Eisenspinell) 1,75.
Hercynit 1,76.
Picotit (Chromspinell) $>$ 1,93.
Gahnit (Zinkspinell, Automolit)1,7
Franklinit $>$ 1,93.
Chromit (Chromeisenerz) $>$ 1,93
Chrysoberyll (Alexandrit) 1,75.
Sussexit 1,59.
Boracit 1,67.
Pinnoit 1,56.
Borax (Tinkal) 1,47.
Boronatrocalcit (Ulexit) 1,50.
Pandermit 1,57.
Colemanit 1,59.
Triphylin 1,68.
Xenotim (Ytterspath) 1,72.
Monacit (Turnerit) 1,80.
Tantalit $>$ 1,93.
Niobit (Columbit) $>$ 1,93.
Apatit 1,64.
Pyromorphit (Grünbleierz) $>$ 1,9
Mimetesit $>$ 1,93.
Vanadinit $>$ 1,93.
Amblygonit 1,60.
Libethenit 1,72.
Olivenit $>$ 1,83.
Descloizit $>$ 1,83.
Triplit $>$ 1,83.
Phosphorochalcit (Pseudomalach
$>$ 1,83.
Klinoklas $>$ 1,83.
Kraurit (Dufrenit, Grüneisener
$>$ 1,83.
Lazulith 1,64.
Arseniosiderit $>$ 1,83.
Struvit 1,50.
Vivianit 1,59.
Erythrin (Kobaltblüthe) 1,63.
Annabergit (Nickelblüthe) 1,63.
Strengit 1,81.
Skorodit $>$ 1,83.
Pharmakolith 1,59.
Euchroit 1,70.
Tirolit 1,70.

ıakosiderit (Würfelerz) 1,71.
llit 1,52.
. (Türkis) 1,61.
:en 1,58.
t (Eisensinter) 1,61.
)siderit 1,83.
it (Kalkuranit) 1,62.
circit (Baryumuranit) 1,62.
rnit (Kupferuranit) 1,61.
rit 1,64.
irin 1,72.
ılith 1,74.
in (Kieselzinkerz, Hemimor-
:) 1,61.
usit 1,64.
ınit (Fibrolith) 1,66.
n (Cyanit) 1,73.
1,61.
th 1,67.
s 1,65.
init 1,70.
ılin 1,64.
olith 1,64.
t 1,74.
rodit 1,61.
. 1,60.
ı 1,74.
1,70.
1,71.
:oisit 1,72.
t (Pistazit) 1,77.
ntit (Manganepidot) 1,73.
(Allanit) 1,74.
$>$ 1,83.
ıs (Vesuvian, Egeran) 1,72.
:ellit 1,67.
·rit 1,65.
(Chrysolith, Peridot) 1,66.
.th $>$ 1,83.
oit 1,83.
kit 1,65.
nit 1,70.
.it 1,69.
.rit 1,63.
ılar 1,74.

Hessonit 1,76.
Aplom $>$ 1,83.
Topazolith 1,83.
Melanit $>$ 1,83.
Uwarowit 1,83.
Spessartin 1,81.
Almandin 1,81.
Pyrop 1,75.
Dioptas 1,67.
Prehnit 1,62.
Axinit 1,69.
Pyrosmalith 1,66.
Biotit 1,59.
Phlogopit 1,61.
Zinnwaldit 1,59.
Lepidolith 1,60.
Muscovit 1,61.
Paragonit 1,60.
Seladonit (Grünerde) 1,63.
Glaukonit 1,61.
Margarit (Kalkglimmer) 1,65.
Clintonit 1,66.
Ottrelith 1,74.
Chloritoid 1,72.
Prochlorit 1,60.
Klinochlor 1,59.
Pennin (Chlorit) 1,58.
Antigorit (Blätterserpentin) 1,57.
Chrysotil (Faserserpentin) 1,54.
Talk 1,57.
Garnierit 1,59.
Kaolinit 1,54.
Pyrophillit 1,58.
Nephelin 1,54.
Cancrinit 1,53.
Davyn 1,52.
Sodalith 1,48.
Nosean 1,46.
Hauyn 1,50.
Cordierit 1,55.
Melilith 1,63.
Gehlenit 1,67.
Astrophyllit 1,73.
Perowskit $>$ 1,93.
Enstatit 1,66.

Hypersthen 1,70.
Bastit 1,57.
Diopsid 1,67 [1].
Fassait 1,71.
Augit 1,71.
Tadeit 1,66.
Spodumen 1,65.
Aegirin 1,81.
Akmit 1,81.
Wollastonit 1,63.
Pektolith 1,61.
Diallag 1,68.
Wöhlerit 1,70.
Rhodonit (Paisbergit) 1,72.
Fowlerit 1,72.
Babingtonit 1,72.
Anthophyllit 1,63.
Gedrit 1,63.
Tremolith (Grammatit) 1,63.
Aktinolith (Strahlstein) 1,64.
Nephrit 1,67.
Amphibol (gewöhnlicher) 1,65.
Amphibol (andesitischer) 1,75.
Arfvedsonit 1,71.
Glaukophan 1,65.
Uralit 1,64.
Aenigmatit 1,78.
Leucit 1,51.
Beryll 1,58.
Orthoklas 1,53.
Mikroklin 1,53.
Albit 1,53.
Oligoklas 1,55.
Andesin 1,56.
Labradorit 1,55.
Anorthit 1,59.
Mizzonit (Skapolith) 1,57.
Mejonit (Skapolith) 1,59.
Sarkolith 1,64.
Titanit $>$ 1,83.
Yttrotitanit $>$ 1,93.
Pyrochlor $>$ 1,93.
Polykras $>$ 1,93.
Petalit 1,50.
Thomsonit 1,52.
Natrolith 1,48.
Scolecit 1,52.
Analcim 1,49.
Apophyllit 1,53.
Faujasit 1,48.
Epistilbit 1,51.
Heulandit 1,50.
Brewsterit 1,51.
Desmin 1,50.
Phillipsit 1,48.
Harmotom 1,50.
Chabasit 1,49.
Laumontit 1,52.
Gummit 1,61.
Allophan 1,49.
Mellit 1,54.

Delft, Juli 1899.

[1] cf. Omphacit 1,68.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins. Die Thatsache, dass Jodkalium in vielen Metalllösungen eine partielle Reduction des betreffenden Metallsalzes unter Abscheidung von freiem Jod bewirkt, ist schon von E. de Haën[1]) zur titrimetrischen Bestimmung des Kupfers verwerthet worden. In ähnlicher Weise hat H. Peterson[2]) diese Reaction zur Bestimmung des Platins und des Goldes benutzt. Es wurde Kaliumplatinchlorid in einer ziemlich concentrirten, kalten Jodkaliumlösung aufgelöst, und die dunkelbraunrothe Flüssigkeit sodann ohne Zusatz von Stärkelösung bis zum völligen Verschwinden der rothen, beziehungsweise bis zum Eintritt einer rein citrongelben Färbung mit einer Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Wirkungswerthe versetzt. Die Umsetzung verläuft hierbei nach den Gleichungen:

$$\text{I. } PtCl_4 + 4\,KJ = PtJ_2 + J_2 + 4\,KCl,$$

$$\text{II. } J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

so dass ein Atom Platin durch 2 Molecüle Natriumthiosulfat angezeigt wird.

Die Versuche, bei welchen wechselnde Mengen der mit Jodkalium versetzten Platinlösung, entsprechend etwa 0,2 bis 13 *mg* Platin, zur Verwendung kamen, führten zu sehr befriedigenden Resultaten, und es verdient demnach das Verfahren, namentlich für die Bestimmung kleiner Platinmengen, besondere Empfehlung.

Bei Anwendung der Reaction zur Bestimmung des Gehaltes einer Goldlösung wurde dieselbe mit einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung versetzt, welche einige Tropfen aufgelöster Stärke enthielt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort schmutzig dunkelgrün. Auf tropfenweisen Zusatz der Thiosulfatlösung verschwand die Farbe im allmählichen Uebergang durch blau, violett und rosa.

---

[1]) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 335.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **19**, 59.

Die Reaction verläuft hierbei im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } AuCl_3 + 3\,KJ = AuJ + 2\,J + 3\,KCl,$$

$$\text{II. } AuJ + Na_2S_2O_3 = NaJ + NaAuS_2O_3,$$

$$\text{III. } J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Es bildet sich also in der zweiten Phase der Reaction aus dem durch Einwirkung von Jodkalium auf Goldchlorid neben freiem Jod entstehendem Goldjodür ein dem Natrium-Silberthiosulfat analog zusammengesetztes Doppelsalz $NaAuS_2O_3$, wozu 1 Molecül Natriumthiosulfat beansprucht wird. Erst nach der Bildung dieser Verbindung erfolgt die Einwirkung des Thiosulfats auf das vorhandene Jod, so dass hier im Ganzen 3 Molecüle Natriumthiosulfat an der Umsetzung Theil nehmen und einem Atom Gold entsprechen.

Die günstigen Resultate, welche unter Anwendung verschiedener Mengen einer verdünnten Goldlösung (etwa 0,08—10 *mg* Gold) erhalten wurden, lassen das eben so einfache wie rasch ausführbare Verfahren für viele Fälle als beachtenswerth erscheinen.

Zur Bestimmung des Antimons. G. v. Knorre[1]) hat verschiedene Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und die besten Resultate nach der Methode von A. Weller[2]) erhalten. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Antimonpentachlorids, in salzsaurer Lösung beim Erwärmen mit Jodkalium unter Abscheidung von zwei Atomen Jod in Antimontrichlorid überzugehen. Während das hierbei in Freiheit gesetzte Jod nach Weller abdestillirt wird, versuchte E. F. Herroun[3]) die Bestimmung des frei gewordenen Jods durch directe Titration mit unterschwefligsaurem Natron. Nach dieser letzteren Methode konnte v. Knorre auch unter Anwendung verschiedener Abänderungen keine befriedigenden Resultate erzielen.

Dagegen bewährte sich die Reduction der Antimonsäure mit schwefliger Säure und die titrimetrische Bestimmung des gebildeten Antimonoxyds mit Jodlösung. Um eine vollständige Reduction der Antimonsäure zu erreichen, wurden 100 *cc* einer Kaliumantimoniatlösung, 0,15 *g* Antimon enthaltend, in eine Stöpselflasche von etwa 200 *cc* Inhalt gebracht, mit überschüssiger concentrirter Natriumsulfitlösung

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 155.
2) Diese Zeitschrift **22**, 252 (1883).
3) Diese Zeitschrift **22**, 254 (1883).

versetzt und mit Salzsäure stark angesäuert. Nach dem Zubinden des Glasstöpsels wurde die Flasche eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf 100° C. erwärmt, darauf die erkaltete Flüssigkeit in eine Porzellanschale gespült und eingedampft, bis der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr wahrnehmbar war; alsdann wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titrirt.

Die vollständige Reduction der Antimonsäure gelingt auch, wenn man zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung, welche sich in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben befindet, allmählich in kleinen Portionen eine concentrirte Natriumsulfitlösung hinzugibt und bis zur vollständigen Entfernung der schwefligen Säure einkocht. Bei dem nun erforderlichen Neutralisiren verfährt man am besten in der Weise, dass man die saure Flüssigkeit nach Zufügen von einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit Kalilauge bis zur Rothfärbung versetzt, darauf Weinsäurelösung hinzufügt und erst dann mit Natriumbicarbonat übersättigt.

Nach A. Jolles[2]) wird Antimonoxyd durch eine alkalische Kaliummanganatlösung vollständig in Antimonsäure, gemäss der Gleichung

$$Sb_2O_3 + 2K_2MnO_4 = Sb_2O_5 + 2K_2MnO_3,$$

übergeführt, so dass sich diese Reaction vortheilhaft zur maassanalytischen Bestimmung des Antimonoxyds benutzen lässt. Man setzt hierbei zu einer abgemessenen Menge der alkalischen Manganatlösung nach und nach und unter Umschütteln die auf ihren Gehalt an Antimonoxyd zu prüfende Lösung hinzu, bis die grüne Farbe in eine klare, gelblich braune übergegangen ist. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Mangandioxyd, während antimonsaures Kali in Lösung bleibt. Der Endpunkt der Reaction tritt scharf hervor; um jedoch vollkommen sicher zu gehen, kann man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Salpetersäure zusammenbringen, wobei etwa noch vorhandenes Kaliummanganat durch eine röthliche Färbung, Bildung von Uebermangansäure, angezeigt wird. Ebenso lässt die Farbe der durch Asbest filtrirten Lösung mit Sicherheit erkennen, ob die Endreaction erreicht ist.

Als Titersubstanz benutzt man zweckmässig durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen reinen Brechweinstein. Von diesem werden 10 *g* unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und die Lösung auf

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 160 und S. 261.

ein Liter gebracht. Die Kaliummanganatlösung bereitet man in der Weise, dass man 4 bis 5 *g* festes Salz in Kalilauge (8—10 *g* KOH) löst, die **klare** Lösung vorsichtig in einen Literkolben giesst und bis zur Marke auffüllt.

Um den Wirkungswerth der Kaliummanganatlösung festzustellen, bringt man 5 oder 10 *cc* derselben in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und lässt von obiger Brechweinsteinlösung unter Umschütteln so lange zufliessen, bis die klare gelblich braune Farbe zum Vorschein kommt.

Von der zu untersuchenden Substanz, welche keine organischen Stoffe, keine schweren Metalloxyde oder sonstige die Reaction störende Substanzen enthalten darf, löst man alsdann 1 *g* in Wasser oder, wenn nöthig, in Salzsäure, und verdünnt auf 200 *cc*; bei Anwendung von Salzsäure fügt man vor dem Auffüllen etwas Weinsteinsäure hinzu. Man verfährt nun in gleicher Weise wie zuvor bei der Titerstellung. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass der Kaligehalt der abgemessenen Manganatlösung den etwaigen Salzsäuregehalt der zugefügten Antimonlösung übersteigt. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Kaliummanganatlösung ist es zweckmässig, dieselbe bei jedesmaligem Gebrauche frisch herzustellen.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der Antimonsäure bringt man etwa 0,5 *g* des antimonsauren Salzes, beziehungsweise der Antimonsäure, in einen 250 *cc* fassenden Messkolben, versetzt mit einer genügenden Menge Salzsäure und fügt allmählich eine concentrirte Natriumsulfitlösung hinzu. Die überschüssige schweflige Säure entfernt man vollständig durch Kochen, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und verfährt dann in obiger Weise.

Das der vorstehenden Methode zu Grunde liegende Princip lässt sich ganz in der gleichen Weise auch zur Bestimmung der arsenigen Säure in Anwendung bringen. Als Titersubstanz benutzt man hierbei eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure (5 *g* auf 1 *l*) oder auch eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 Molecül Brechweinstein $^1/_2$ Molecül arseniger Säure entspricht.

A. Baumann[1]) gründet eine Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der arsenigen Säure und des Antimonoxyds auf die Thatsache, dass die genannten Körper durch eine alkalische Lösung von

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 117.

Ferridcyankalium oxydirt werden, während das letztere in Ferrocyankalium übergeht. Man bringt hierbei die arsenige Säure, beziehungsweise das Antimonoxyd, in eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium, deren Gehalt bekannt ist, und bestimmt alsdann den Rest des noch vorhandenen Ferridcyankaliums auf gasvolumetrischem Wege unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Umsetzung des Ferridcyankaliums mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kalilauge vollzieht sich nach der Gleichung:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + 2 KOH + H_2 O_2 = 2 K_4 Fe Cy_6 + 2 H_2 O + O_2.$$

In analoger Weise geht die Reaction mit Natronlauge vor sich, sowie mit Baryum-, Strontium- und Calciumhydrat.

Zur Gehaltsbestimmung des Ferridcyankaliums nach dem von Baumann[1]) vorgeschlagenen gasvolumetrischen Verfahren bringt man in den äusseren Raum des Entwickelungsgefässes die zur Analyse bestimmte Probe (1—2 *g*), löst in wenig Wasser und setzt etwa 5 *cc* Kali- oder Natronlauge (1:2) hinzu. In den eingeschmolzenen Glascylinder kommt das Wasserstoffsuperoxyd. Man nimmt von diesem Reagens weder einen zu grossen Ueberschuss, noch verwendet man es in allzu concentrirtem Zustande. Will man bis zu 50 *cc* Gas entwickeln, so wendet man 5 *cc* etwa 2 procentiges Wasserstoffsuperoxyd an; bei Entwicklung von 50 bis 100 *cc* Sauerstoff aber 10 *cc*.

Die weitere Ausführung gestaltet sich genau in der früher beschriebenen Weise, wobei nochmals hervorgehoben sei, dass völlig zuverlässige Resultate nur erzielt werden können, wenn sich Gasentwicklungsgefäss und Messrohr während der Versuchsdauer unter Wasser von derselben Temperatur befinden.

Nach der Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 0° C. und 760 *mm* Druck ergibt sich durch Multiplication mit 29,447 das Ferridcyankalium in Milligrammen.

Bei der Bestimmung der arsenigen Säure wägt man je nach der Menge derselben 1—5 *g* reines trockenes Ferridcyankalium ab oder bereitet sich eine Lösung, von welcher 1 *cc* ungefähr 2 *cc* Sauerstoff entwickelt; die Verwendung schwächerer Lösungen empfiehlt sich nicht. Zu dem Ferridcyankalium bringt man 15—20 *cc* Natronlauge (1:2) und lässt nun die Lösung der arsenigen Säure einfliessen. Dies geschieht in dem äusseren Theil des Entwickelungsgefässes. Den Glascylinder

[1]) Diese Zeitschrift **31**, 436 (1892).

beschickt man mit dem Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt nach dem Temperaturausgleich den Rest des noch vorhandenen Ferridcyankaliums.

Zieht man die Anzahl der nach Oxydation der arsenigen Säure noch gefundenen Cubikcentimeter Sauerstoff von der Anzahl ab, welche mit der angewandten Menge Ferridcyankalium allein (ohne arsenige Säure) hätte erhalten werden müssen, und multiplicirt man diese Differenz mit 4,425, so erfährt man direct die Menge der arsenigen Säure in Milligrammen.

In der gleichen Weise wie die arsenige Säure werden auch das Antimonoxyd und seine Salze, sowie das Antimontrisulfid bestimmt. Letzteres wird zunächst bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches mit concentrirter Salzsäure gekocht, worauf man nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels die Lösung des Antimonchlorürs direct in die stark alkalische Ferridcyankaliumlösung einfliessen lässt und ohne Weiteres den Rest des Ferridcyankaliums gasvolumetrisch bestimmt.

Nimmt man das Atomgewicht des Antimons nach Classen zu 120,29 an, so berechnen sich aus einem Cubikcentimeter Sauerstoff bei 0° C und 760 *mm* Druck 6,4573 *mg* Antimonoxyd.

Zur Bestimmung des Antimons neben Zinn versetzt H. Giraud[1]) die stark salzsaure Lösung der Chloride mit Jodkalium, wobei sich das Antimonpentachlorid unter Abscheidung von freiem Jod und Bildung von Antimontrichlorid zersetzt, während das Zinnchlorid unverändert bleibt. Sind die Metalle in Form von Chlorüren vorhanden, so ist die Lösung, welche so viel freie Salzsäure enthalten muss, dass das Antimon auch ohne Weinsteinsäure gelöst bleibt, mit chlorsaurem Kali zu oxydiren und das freie Chlor durch Erhitzen zu entfernen. Man bringt die Lösung sodann in einen Kugeltrichter, versetzt mit dem gleichen Volumen Salzsäure, gibt überschüssiges Jodkalium hinzu und schüttelt wiederholt mit erneuten Mengen von Schwefelkohlenstoff aus, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Nachdem der gesammte Schwefelkohlenstoff vollständig mit Wasser ausgewaschen ist, wird das gelöste Jod durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Zu beachten ist, dass beim Decantiren des Schwefelkohlenstoffs von der salzsauren Antimonlösung nichts mitgerissen wird, da das Antimontrichlorid während des Auswaschens Jod absorbiren kann. Enthält die

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (2. sér.) **46**, 504.

Lösung der beiden Metalle eine kleine Menge Kupfer, so lässt sich das Jod nicht vollständig durch Schwefelkohlenstoff entfernen, da bei dem Oeffnen des Trichters das vorhandene Kupferchlorür jedesmal durch die eintretende Luft zu Chlorid oxydirt wird, welches stets erneute Mengen von Jod in Freiheit setzt.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons empfiehlt Ad. Lecrenier[1]) die folgende Abänderung des von A. Classen und R. Ludwig[2]) vorgeschlagenen Verfahrens.

Die Antimonlösung wird, unbeachtet ihres Oxydationszustandes, mit einem Ueberschusse von Natriumsulfid versetzt. Zu der erhaltenen Flüssigkeit fügt man 50—75 *cc* einer 20 procentigen Lösung von krystallisirtem Natriumsulfit, erhitzt vorsichtig bis zur völligen Entfärbung, lässt erkalten und unterwirft der Einwirkung des elektrischen Stromes. Zuweilen hat der Verfasser die Stromstärke bis zu 5 *cc* Knallgas pro Minute gesteigert, in welchem Falle der Process in einigen Stunden beendet ist, ohne dass die Genauigkeit der Resultate wesentlich nachtheilig beeinflusst wird. Vortheilhafter arbeitet man aber mit einem schwächeren Strome, von höchstens 2,5 *cc* Knallgas pro Minute. Geht die Menge Antimon nicht über annähernd 0,2 *g* hinaus, so ist der Niederschlag ausserordentlich cohärent. In allen Fällen ist er frei von Schwefel und kann nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gewogen werden.

Um geringe Mengen von Antimon im Handelskupfer zu bestimmen, versetzt R. Finkener[3]) die salpetersaure Lösung mit Fluorkalium, Jodkalium und schwefliger Säure, filtrirt das ausgeschiedene Kupferjodür ab und fällt die das Antimonpentafluorid und etwas Kupfer enthaltende Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird in Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure und viel Ammoniak versetzt, das Kupfer vorsichtig mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Antimon schliesslich als Antimontetroxyd bestimmt.

Ad. Carnot[4]) empfiehlt zur Gehaltsbestimmung von Antimonerzen dieselben mit concentrirter Salzsäure aufzuschliessen, das Antimon durch Zinn zu fällen und als Metall zur Wägung zu bringen.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **13**, 1219.

[2]) Diese Zeitschrift **25**, 100 (1886).

[3]) Mittheilungen a. d. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1889, S. 76. — Berg. und Hüttenmänn. Zeitung **48**, 321.

[4]) Bulletin de la société chimique de Paris [3. sér.] **7**, 219.

Man wendet hierbei, wenn Schwefelmetalle vorliegen, je nach dem Gehalte 2—5 *g* fein gepulverte Substanz an, so dass man etwa 1 *g* Antimon in Arbeit hat, und behandelt in einem kleinen Kolben mit etwa 50—60 *cc* concentrirter Salzsäure in der Wärme, ohne jedoch bis zum Sieden zu erhitzen. Nach beendeter Zersetzung giesst man die klare Lösung durch ein Filter, behandelt den Rückstand auf's Neue mit Säure und wiederholt diese Operation nochmals unter Zufügen von 1—2 Tropfen Salpetersäure, indem man jetzt bis auf 100° C. erhitzt. Die unlösliche Gangart wird hierauf abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach Einstellen eines Zinnstreifens auf 80—90° C. erhitzt. Die Fällung beginnt sofort und ist bei 1 *g* Antimon in etwa $1^1/_2$ Stunden beendet. Man wäscht den Niederschlag zunächst durch Decantation mit verdünnter Salzsäure aus, bringt auf ein gewogenes Filter, wäscht kurz mit warmem Wasser nach, verdrängt dieses durch Alkohol, trocknet bei 100° C. und wägt das metallische Antimon. Bei dieser Operation findet weder ein Verlust noch eine merkliche Oxydation statt.

Oxydische Antimonerze, die häufig durch atmosphärische Einflüsse noch nicht vollständig umgewandelte Schwefelmetalle enthalten, werden durch Behandlung mit Salzsäure meist nur sehr schwer gelöst, so dass die Gefahr einer Verflüchtigung von Antimon oder einer unvollständigen Zersetzung des Erzes vorhanden ist.

Carnot führt daher die Oxyde durch gelindes Erhitzen der Erze in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre in leichter lösliche Sulfüre über. Zu diesem Zweck bringt man das sehr fein gepulverte Erz (2—5 *g*) in einen kleinen Kolben mit flachem Boden, auf welchem dasselbe in dünner Schicht ausgebreitet wird. Bis nahe zum Boden führt eine gebogene Röhre, durch welche ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird. Man erhitzt den Kolben auf einem Drahtnetz etwa 4—5 *cm* über einem Bunsen'schen Brenner und beachtet, dass man eine Temperatur von 300° C. nicht überschreiten darf, um einer Verflüchtigung von Schwefelantimon vorzubeugen. Das pulverförmig bleibende Erz, dessen Oberfläche man durch zeitweiliges Bewegen des Kolbens erneuert, wird von dem Schwefelwasserstoff vollständig durchdrungen, so dass die Umwandlung des Oxyds in Sulfür nach Verlauf von einer Stunde beendet ist. Nach dem Erkalten kann das Erz in demselben Kolben gelöst und die weitere Behandlung wie oben vor-

genommen werden. Die Erfahrung hat ergeben, dass nur ganz unbedeutende Mengen von Antimon ungelöst bleiben.

Die Gegenwart selbst grösserer Mengen von Eisen beeinträchtigt die Bestimmungen nicht, auch ein in selteneren Fällen vorkommender Zinkgehalt der Erze bereitet keine Schwierigkeiten. Dagegen bedingt ein Bleigehalt fehlerhafte Resultate, indem das Blei in Salzsäure gelöst und durch das Zinn mit dem Antimon abgeschieden wird. In solchen Fällen lässt sich das Blei leicht in dem gewogenen Antimon erkennen und auch bestimmen, wenn man das letztere mit gelbem Schwefelnatrium auf 50—60 ° C. erwärmt; das Antimon geht hierbei vollständig in Lösung, während das Blei als Sulfür zurückbleibt und als solches nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen werden kann. Das Gewicht des Sulfürs wäre nach dem Verhältniss 100:86 zu reduciren, um das Gewicht des metallischen Bleis zu erhalten. Da sich jedoch das Blei während des Trocknens sehr merklich oxydirt, ist es nach Carnot richtiger, $^{9}/_{10}$ des Gewichts vom Bleisulfür als Correctur von dem gewogenen Antimon in Abzug zu bringen.

Arsen, welches sich allerdings nur selten in grösserer Menge in Antimonerzen findet, wird mit dem Antimon abgeschieden und bestimmt. In der Regel wird es genügen, das gewogene Antimon nur qualitativ auf Arsen zu prüfen. Man erwärmt hierzu das Metallpulver mit starker Kalilauge und fügt zuletzt noch einen Tropfen Hypochloritlösung hinzu, wodurch das gesammte Arsen und nur sehr geringe Mengen von Antimon gelöst werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure behandelt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den sich rasch abscheidenden Niederschlag von Schwefelantimon ab und beobachtet, ob sich bei erneuter Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen bildet.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen der Antimonsäure ist von B. Brauner und O. Bošek[1]) studirt worden, indem eine Reihe von Versuchen in ähnlicher Weise ausgeführt wurde, wie bei der analogen Arbeit von B. Brauner und F. Tomiček[2]) über das Verhalten von Lösungen der Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff.

Aus den Versuchen der Verfasser geht zunächst hervor, dass die Verbindungen des Antimonoxyds durch oxydirende Substanzen nur sehr

---

1) Chem. News **71**, 195; von B. Brauner eingesandt.

2) Diese Zeitschrift **27**, 508 (1888).

schwer vollständig in Antimonsäure übergeführt werden. So lässt sich Antimon weder in salzsaurer Lösung durch chlorsaures Kali, noch mittelst rauchender Salpetersäure, auch wenn diese Oxydationsmittel in grosser Menge angewandt werden und die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt wird, vollständig oxydiren. Dagegen wird das Antimonoxyd durch Brom in alkalischer Lösung bei 12stündiger Einwirkung in der Wärme vollkommen oxydirt;[1]) die oxydirten Lösungen können alsdann mit Salzsäure angesäuert und zur Zerstörung des Hypobromits unter den von R. Bunsen[2]) angegebenen Vorsichtsmaassregeln eingedampft werden.

Die Versuche von Brauner und Bošek lehren weiter, dass sich aus den Lösungen der Antimonsäure dann reines dunkelbraunes Antimonpentasulfid ergibt, wenn Schwefelwasserstoff, in Form von Schwefelwasserstoffwasser[3]), sofort im Ueberschusse auf diese Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Da diese Bedingungen durchaus der Arbeitsweise entsprechen, welche Bunsen bei seiner Methode zur Bestimmung des Antimons als Pentasulfid vorgeschrieben hat, bestätigen die obigen Versuche die Richtigkeit der von Bunsen gemachten Angaben. Die abweichenden Resultate, zu welchen Th. Wilm[4]), J. Thiele[5]) und andere Autoren gelangten, glauben Brauner und Bošek darauf zurückführen zu müssen, dass diese nicht mit vollkommen oxydirten Lösungen arbeiteten.

Die von verschiedenen Seiten gemachte Angabe, dass sich feuchtes Antimonpentasulfid bei dem Auswaschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Trisulfid und freiem Schwefel zersetzt, kann auf Grund der Erfahrungen von Brauner und Bosek nicht aufrecht erhalten werden.

Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Antimonsäurelösungen unter sonst gleichen Umständen bildet sich:

---

1) Die Oxydation kann auch mittelst Einleitens eines raschen Stromes von Chlorgas während 12 Stunden bewerkstelligt werden.

2) Diese Zeitschrift 18, 264 (1879).

3) Das Schwefelwasserstoffwasser bereiten die Verfasser, indem sie ausgekochtes, wieder abgekühltes Wasser mit Schwefelwasserstoff übersättigen und den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten eines raschen Kohlensäurestromes austreiben.

4) Diese Zeitschrift 30, 428 (1891).

5) Diese Zeitschrift 30, 479 (1891).

a) Desto mehr Antimonpentasulfid,
 α) je niedriger die Temperatur,
 β) je rascher der Strom von Schwefelwasserstoff ist.
b) Desto mehr Antimontrisulfid, gemengt mit Schwefel,
 α) je höher die Temperatur und
 β) je langsamer die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geregelt wird.

Was die Menge der vorhandenen Salzsäure betrifft, so scheint sich die Menge des Pentasulfids mit der Salzsäure bis zu einem gewissen Maximum zu vermehren, das erreicht ist, wenn die Menge der vorhandenen Salzsäure zwischen 10 und 20 Procent beträgt. Nach Ueberschreiten dieser Grenze bedingt die weitere Vermehrung der Salzsäure eine Verminderung des Pentasulfids.

In Gegenwart von Chromoxydsalzen wird die Antimonsäure leichter und vollständiger durch Schwefelwasserstoff reducirt; es ergibt sich reines Antimontrisulfid, in der schwarzen Modification, wenn ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff längere Zeit und bei höherer Temperatur in eine Chromoxydsalz enthaltende Lösung von Antimonsäure eingeleitet wird.

G. W. England[1]) hat beobachtet, dass frisch gefälltes Antimontrisulfid bei dem Verdrängen des Schwefelwasserstoffs durch längeres Einleiten von Kohlensäure vollständig gelöst wurde. Beim Kochen der erhaltenen Lösung schied sich das Antimonsulfid nicht wieder ab, dagegen bildete sich bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Antimonpentasulfid, während in dem sich ergebenden Filtrate noch etwas Antimon als Trisulfid gelöst war.

Diese hinsichtlich der Einzelheiten etwas unbestimmte Angabe stimmt mit dem allgemein Angenommenen nicht überein und erwies sich bei einer Nachprüfung als nicht zutreffend.

A. Ditte und R. Metzner[2]) haben Versuche über die Einwirkung von metallischem Antimon auf Chlorwasserstoffsäure angestellt, aus welchen hervorgeht, dass Antimon von Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wird, und nie eine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff wird eine dem Sauerstoffgehalt der Lösungen entsprechende Menge Antimon gelöst.

---

[1]) Chem. News **61**, 145.
[2]) Compt. rend. **115**, 936.

Antimonwasserstoff wirkt nach R. Bartels[1]) auf die Lösungen edler Metalle in der Weise ein, dass Metall und antimonige Säure entstehen; Kupferlösungen geben Antimon und Kupfer, wahrscheinlich in Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber das Verhalten von Acetylen zu Reagentien hat A. Denaeyer[2]) Mittheilungen gemacht. Reines, von Schwefelwasserstoff und Ammoniak durch in Sägespänen vertheiltes Kalkhydrat und Eisenvitriol befreites Acetylen zeigte folgendes Verhalten. Blanke Kupferschnitzel wurden nicht schwarz, mit Quecksilberchlorid trat weisse Fällung ein. Goldchlorid wurde zu Gold reducirt, mit ammoniakalischem Kupferchlorür entstand ein kastanienbrauner Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein schwarzer. In einer Lösung von Silbernitrat entstand ein weisser, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, der durch Ammoniak gelb gefärbt aber nicht gelöst wurde. Kaliumpermanganat und Jodlösung wurden entfärbt. Nessler's Reagens wurde weiss gefällt.

Eine Reaction trat nicht ein bei Zinnchlorür, Bleiacetat, Kupfersulfat, ammoniakalischem Kupfersulfat, Kupferoxydammoniak, Cupriammoniumchlorid und Eisenchlorid.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Jodoforms auch bei Gegenwart organischer Substanzen verfährt G. Meillère[3]) folgendermaassen.

Die Substanz wird in einer Flasche mit 25 *cc* chlorfreier Salpetersäure und dann mit trockenem salpetersaurem Silberoxyd in geringem Ueberschuss (auf 1 *g* Jodoform 1,75 *g* Silbernitrat) versetzt, die Flasche

---

[1]) Inaugural. Dissertation der Universität Berlin 1889. — Berg. und Hüttenmänn. Zeitung **48**, 84.

[2]) Journ. de Pharm. d'Anvers; durch Pharm. Centralhalle **38**, 606.

[3]) Ann. Chim. analyt. [5] **3**, 153; durch The Analyst **23**, 233.

mit einem Liebig'schen Kugelrohre (Kaliapparat) verbunden, welches mit Silbernitratlösung beschickt ist.

Hierauf wird 10 Minuten unter Vermeidung eigentlichen Siedens erhitzt, und dann die Temperatur bis zur Zersetzung des Jodoforms gesteigert. Wenn keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt man auf 150 *cc* und erhitzt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlag klar ist. Letzteren sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet bei 160° und wägt. Sollte der Inhalt der Kugelröhre getrübt sein, so muss der ausgeschiedene Niederschlag mit abfiltrirt werden.

Für die Bestimmung des Methylalkohols in Gemischen mit Aethylalkohol hat A. Lam[1]) den Grundgedanken der Anilinmethode adoptirt[2]). Der Verfasser führt die Alkohole in die Jodide über, bestimmt deren specifisches Gewicht und kann dann aus einer Tabelle den Gehalt an Methyljodid entnehmen. Wie der Verfasser constatirt hat, findet beim Mischen von Aethyljodid mit Methyljodid nur eine kaum merkliche Contraction statt; es lässt sich deshalb das specifische Gewicht von Mischungen auf einfache Weise berechnen. Lam bestimmte das specifische Gewicht des reinen Aethyljodids bei 15° C. zu 1,9444, dasjenige des Methyljodids zu 2,2677.

Die nachstehenden Tabellen geben die specifischen Gewichte für die entsprechenden Mischungen von Aethyl- und Methyljodid an.

Ist zum Beispiel das specifische Gewicht zu 2,0329 gefunden worden, so enthält das Gemenge 27,4 Volum-Procente an Methyljodid.

Ich übergehe die Besprechung der Vorversuche des Verfassers und theile nachstehend die anzuwendende Methode mit:

Auf den Boden eines Destillationskölbchens von etwa 100 *cc* Inhalt bringt man 8 *g* rothen Phosphor, hierauf 40 *cc* der zu untersuchenden Alkoholmischung und dann unter starker Kühlung des Kölbchens 64 *g* fein gepulvertes Jod. Hierauf verschliesst man das Kölbchen rasch mit einem Korkstopfen. Dieser trägt ein Rohr, welches vorher luftdicht mit dem inneren Rohr eines Kühlers verbunden ist; das fein ausgezogene und umgebogene Ende des Kühlrohres taucht unter Wasser. Nach Eintreten der Reaction wird diese durch Wasserkühlung regulirt. Nach beendeter Umsetzung wird destillirt, bis die letzten Tropfen des Jodids übergegangen sind. Das Destillat sammelt sich unter dem Wasser

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 125.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 342.

Specifische Gewichte von Gemischen von Methyl- und Aethyljodid (in Vol.-Proc.).

Vol.-Proc. CH_3J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9476	1,9509	1,9541	1,9573	1,9606	1,9638	1,9670	1,9703	1,9735
10	1,9767	1,9800	1,9832	1,9865	1,9897	1,9929	1,9962	1,9994	2,0027	2,0059
20	2,0091	2,0123	2,0155	2,0188	2,0220	2,0252	2,0284	2,0317	2,0349	2,0381
30	2,0414	2,0446	2,0479	2,0511	2,0543	2,0575	2,0608	2,0640	2,0672	2,0705
40	2,0737	2,0770	2,0802	2,0834	2,0867	2,0899	2,0932	2,0964	2,0996	2,1029
50	2,1061	2,1093	2,1125	2,1157	2,1190	2,1222	2,1254	2,1287	2,1319	2,1351
60	2,1384	2,1416	2,1448	2,1481	2,1513	2,1545	2,1578	2,1610	2,1642	2,1675
70	2,1707	2,1739	2,1772	2,1804	2,1836	2,1869	2,1901	2,1933	2,1966	2,1998
80	2,2030	2,2062	2,2094	2,2127	2,2159	2,2191	2,2224	2,2256	2,2289	2,2321
90	2,2354	2,2386	2,2418	2,2451	2,2483	2,2515	2,2548	2,2580	2,2612	2,2644
100	2,2677									

Specifische Gewichte von Gemischen von Methyl- und Aethyljodid (in Gew.-Proc.).

Gew.-Proc. CH_3J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9472	1,9499	1,9527	1,9555	1,9585	1,9612	1,9640	1,9668	1,9697
10	1,9725	1,9754	1,9782	1,9811	1,9840	1,9869	1,9898	1,9927	1,9956	1,9985
20	2,0015	2,0044	2,0073	2,0103	2,0133	2,0163	2,0192	2,0222	2,0252	2,0282
30	2,0313	2,0343	2,0373	2,0404	2,0434	2,0465	2,0496	2,0527	2,0558	2,0589
40	2,0620	2,0651	2,0682	2,0714	2,0745	2,0777	2,0808	2,0840	2,0872	2,0904
50	2,0936	2,0969	2,1001	2,1033	2,1066	2,1099	2,1131	2,1164	2,1197	2,1230
60	2,1263	2,1296	2,1329	2,1363	2,1397	2,1431	2,1464	2,1498	2,1531	2,1565
70	2,1599	2,1633	2,1667	2,1702	2,1737	2,1772	2,1807	2,1842	2,1877	2,1912
80	2,1947	2,1982	2,2017	2,2053	2,2089	2,2125	2,2161	2,2197	2,2233	2,2270
90	2,2306	2,2343	2,2379	2,2416	2,2453	2,2490	2,2527	2,2564	2,2601	2,2639
100	2,2677									

der Vorlage als braune Flüssigkeit; dieselbe wird wiederholt mit Natronlauge behandelt, bis in der Lösung kein Jodid mehr nachgewiesen werden kann. Man wäscht mit Wasser bis zur Entfernung der alkalischen Reaction und lässt über Nacht stehen. Hierauf lässt man die Jodide in einen Messcylinder ab und bestimmt deren Volumen bei 15° C.

Nachdem man die Jodide mit einigen Körnchen geschmolzenen Chlorcalciums geschüttelt hat, wird ihr specifisches Gewicht im Pyknometer bestimmt. Aus der Tabelle entnimmt man dann den Gehalt an Methyljodid. Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt an Methylalkohol in dem angewandten Alkoholgemische.

Die Resultate fallen genügend genau aus, wenn das Alkoholgemenge nicht mehr als 50 Volumprocente Methylalkohol enthält. Ergibt ein Vorversuch einen höheren Gehalt, so wiederholt man die Bestimmung, nachdem man das zu untersuchende Alkoholgemisch mit Aethylalkohol auf einen Gehalt von unter 50% Methylalkohol gebracht hat. Zweckmässig beträgt die Menge Methylalkohol in den angewandten 40 *cc* Alkoholgemisch 10 *cc*, respective 8 *g*.

Aus den Versuchen des Verfassers ergibt sich die merkwürdige Thatsache, dass trotz eines angewandten Ueberschusses an Jod nur der Methylalkohol vollständig in Methyljodid übergeführt wird, während der Aethylalkohol nur zum Theil in das Jodid umgewandelt wird. Die Bildung des Jodäthyls scheint in höherem Maasse von der Reactionsgeschwindigkeit abhängig zu sein, diejenige des Jodmethyls scheint in den Grenzen der Versuchsbedingungen davon nicht beeinflusst zu werden.

Eine gleichzeitige directe Bestimmung des Aethylalkohols ist demnach bei dieser Methode nicht möglich.

Die Methode lässt sich gut für die Untersuchung von Spirituosen (Branntwein) verwenden, um eine etwaige Verfälschung mit Methylalkohol nachzuweisen.

Die Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure bewirkt A. Leys[1]) durch Reduction von essigsaurem Quecksilberoxyd zu Oxydulsalz[2]). Man bestimmt zunächst die Gesammtacidität und berechnet das Resultat auf Procente Ameisensäure. Ist letztere nur in sehr geringer Menge vorhanden, so wird die Lösung zur Ausführung

1) Ann. et. Rev. Chim. analyt. [8] **3**, 255; durch The Analyst **23**, 322.

2) Vergl. auch diese Zeitschrift **31**, 346.

der Bestimmung bis auf einen Gehalt von 20—30 % verdünnt, im anderen Falle wendet man 2 procentige Lösungen an.

10 *cc* der vorbereiteten Lösung werden mit 20 — 30 *cc* einer 20 procentigen Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd vermischt und mit Wasser auf 100 *cc* verdünnt. Man erhält 7—8 Minuten lang im Sieden und lässt dann das Kölbchen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle von essigsaurem Quecksilberoxydul werden durch Glaswolle filtrirt; man wäscht zunächst mit 95 procentigem Alkohol, dem 2 % Eisessig zugefügt sind, aus und dann mit reinem 95 procentigem Alkohol. Den Alkohol verdrängt man durch Aether und verdunstet diesen im Vacuum. Man löst den Niederschlag so rasch wie möglich in verdünnter Salpetersäure (1 : 1), fällt einen aliquoten Theil der Lösung mit Chlornatrium und bringt das abfiltrirte Quecksilberchlorür nach dem Trocknen bei 100° C. zur Wägung. Das Gewicht desselben, mit 0,0976 multiplicirt, entspricht der vorhandenen Menge Ameisensäure. Das Trocknen des Quecksilberchlorürs darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da dasselbe sich theilweise verflüchtigt. Enthält die zu untersuchende Lösung ausser Ameisensäure noch Alkohol, so werden vor der Fällung mit Quecksilberacetat 2 *cc* Eisessig zugefügt. Enthält die Flüssigkeit neben Ameisensäure und Alkohol eine genügende Menge von Essigsäure, so kann der Eisessigzusatz unterbleiben.

Die Methode soll auch bei Gegenwart von Acet- und Formaldehyd anwendbar sein.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Ueber das Atomgewicht des Praseodyms und Neodyms hat Bohuslav Brauner[1]) Mittheilungen gemacht.

Aus der Analyse des Oxalates und der Synthese des Sulfates fand der Verfasser für das Atomgewicht des Praseodyms 13 Werthe, welche (bezogen auf O = 16) zwischen 140,48 und 141,19 schwanken und im

[1]) Proc. Chem. Soc. No. **191**, 70 (1898); vom Verfasser mit einigen ergänzenden Bemerkungen eingesandt.

Mittel 140,95 ergeben. Die verlässlichsten Bestimmungen liefern im Mittel 140,8.

Der Verfasser hebt hervor, dass die Bestimmung des Atomgewichtes gerade bei dem Praseodym besonders erschwert sei, weil sich das Lanthan nur schwer vollständig entfernen lässt, und weil sich die bei den übrigen seltenen Metallen üblichen Bestimmungsmethoden nicht anwenden lassen.

Brauner stellt ausführliche Mittheilungen in Aussicht, wenn es ihm gelungen sein wird, die genannten Schwierigkeiten zu überwinden.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Neodyms führte Brauner aus durch Umwandlung der Erde in das Sulfat. Aus dem am besten gereinigten Sulfat leitet sich die Zahl 143,63 ab.

Brauner[1]) weist darauf hin, dass sein Werth für Neodym mit dem Praseodymwerth von Auer von Welsbach und dessen Neodymwerth mit seinem Praseodymwerth übereinstimmen, und ist der Meinung, dass die Auer von Welsbach'schen Werthe vielleicht einfach verwechselt seien.

In einer kleinen Abhandlung vergleicht Harry C. Jones[2]) die drei neuesten, nach verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen von Brauner (siehe oben), von Scheele[3]) und ihm selbst[4]) und hebt die grosse Uebereinstimmung derselben hervor, die sich aus der nachstehenden Zusammenstellung ergibt.

	Auer von Welsbach	Brauner	v. Scheele	Jones
Atomgewicht des Praseodyms	143,6	140,8	140,4	140,45
« « Neodyms	140,8	143,63	—	143,6

Das Atomgewicht des Cers haben Wyrouboff und A. Verneuil[5]) von neuem bestimmt, da die bisherigen Werthe erhebliche Abweichungen zeigen, was die Verfasser theils der Anwesenheit von Verunreinigungen, theils der Anwendung ungenauer Bestimmungsmethoden zuschreiben.

Wyrouboff und Verneuil benutzten zu ihren Bestimmungen das Cersulfat als das am reinsten herzustellende Cersalz.[6]) Dieses er-

[1]) Ebenso wie Harry C. Jones; vergl. diese Zeitschrift **36**, 596.

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **19**, 339.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 271.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 592.

[5]) Comptes rendus **124**, 1300.

[6]) Ueber die Reindarstellung ihres Cers aus Monazitsand, respective Cerit, geben die Verfasser in dieser Abhandlung nichts näheres an.

hielten sie vollkommen frei von überschüssiger Schwefelsäure, indem sie es aus seiner Lösung mehrmals mit Alkohol fällten oder mehrmals nach dem Auskrystallisiren auf 450° C. erhitzten und dann wieder lösten und von neuem erhitzten. Das Cersulfat krystallisirt leicht in durchsichtigen und an der Luft sehr beständigen Krystallen von der Formel $CeSO_4 + 8$ aq. aus. Sein Krystallwasser verliert es bei 250° C., bei welcher Temperatur constantes Gewicht erreicht wurde. Das wasserfreie Salz wurde darauf zur Verjagung der Schwefelsäure im Tiegel auf 1500° C. erhitzt. Aus dem hierbei resultirenden Ceroxyd Ce_3O_4 und dem durch Wägung bestimmten Krystallwasser wurde das Atomgewicht berechnet.

Die Verfasser geben folgende Mittelwerthe der Analysen von 3 auf verschiedenem Wege dargestellten Portionen des Cersulfats.

	I 4 Analysen	II 4 Analysen	III 2 Analysen
Atomgewicht berechnet aus dem Wassergehalt	92,74	92,65	92.71
" " " " Gewicht des wasserhaltigen Salzes und des Oxyds	92,84	92,80	92,86
Atomgewicht berechnet aus dem Gewicht des wasserfreien Salzes und des Oxyds . .	92,86	92,85	92.90

Sie halten die aus dem Krystallwassergehalt abgeleiteten Werthe für die genaueren und geben als wahrscheinlichsten Werth 92,7 an.

Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der quantitativen Analyse.

Von

Carl Friedheim und **Ernst Brühl.**

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Universität Bern.)

Das Wasserstoffsuperoxyd ist dem Anscheine nach für den analytischen Chemiker das praktischste Oxydationsmittel, da es geradeauf in Wasser und Sauerstoff zerfällt, und ein Ueberschuss, wenn nöthig, immer leicht durch Erhitzen zerstört werden kann.

Aber Wasserstoffsuperoxyd, respective eine nicht zu verdünnte Lösung dieses Körpers, ist erst in neuerer Zeit in genügender Reinheit leicht zugänglich geworden, seitdem Hanriot[1]) und Wolffenstein[2]) seine Concentration und Destillation im Vacuum lehrten.

So begnügte man sich zuerst, diesen Körper in der qualitativen Analyse als oxydirendes Reagens zur Bildung von Ueberchrom-[3]), -vanadin-[4]), -molybdän-[5]), -titan-[6-8]) und -uransäure[9]) zu benutzen. Auch hat man es in neuester Zeit zum Nachweis verschiedener Gerbstoffe[10]) vorgeschlagen.

---

1) Comptes rendus **100**, 172.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3307.

3) Der Entdecker dieser Reaction ist nicht auffindbar.

4) Werther, J. pr. Chem. **83**, 195, diese Zeitschrift **1**, 72.

5) Schönn: Diese Zeitschrift **9**, 41, 330.

6) Weller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 2599; diese Zeitschrift **23**, 410.

7) Heppe: Die chem. React. der wichtigsten anorg. u. org. Stoffe. Leipzig 1875; diese Zeitschrift **24**, 410.

8) Richardson, Journ. of the chem. soc. **63**, 1109; diese Zeitschrift **35**, 630.

9) Fairley, Chem. News **62**, 227; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **9**, 948.

10) Andreasch, „der Gerber" **20**, 195; diese Zeitschrift **34**, 238.

Anwendung in der Gas- und Maassanalyse.

Die erste Anwendung auf diesem Gebiet machte Hampe[1]) im Jahre 1883 und unabhängig von ihm bald darauf Wilfarth.[2])

Sie benutzten das Wasserstoffsuperoxyd bei der Bestimmung des Stickstoffs in Sprengmitteln, indem sie die durch Zersetzen der Substanz mit Quecksilber und Schwefelsäure erhaltenen Stickstoffoxyde vermittelst Wasserstoffsuperoxyds zu Salpetersäure oxydirten und letztere titrimetrisch bestimmten.

Einige Jahre später veröffentlichte Lunge[3]) die erste gasanalytische Verwerthung des Wasserstoffsuperoxydes. Er zersetzte mit demselben im Nitrometer Kaliumpermangat, Ferridcyankalium und Chlorkalk und maass den nach folgenden Gleichungen entwickelten Sauerstoff:

I. $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 8H_2O + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2$.

II. $2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$.

III. $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$.

Vanino[4]) führte dieselben Reactionen im Azotometer aus, nur mit dem Unterschied, dass er den Chlorkalk nicht wie Lunge in alkalischer, sondern in saurer Lösung zersetzte.

Die Reaction zwischen Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd unterwarf Quincke[5]), der auch im Azotometer arbeitete, einem näheren Studium. Sie dient ihm vor allem zur Bestimmung der nichtflüchtigen Alkalien, da nach obiger Gleichung II ein Molecül gasförmig entwickelten Sauerstoffes zwei Molecülen Alkali entspricht.

Zur Gasanalyse verwandte es ferner noch Baumann.[6]) Er bestimmte den Werth des Braunsteins, indem er entweder den nach der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$$

---

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen im preuss. Staat XXXI; Chemiker-Zeitung 7, 937; diese Zeitschrift **23**, 578.

[2]) Diese Zeitschrift **23**, 587; **27**, 413.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, diese Zeitschrift **26**, 65 und **30**, 221.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 80, 509; diese Zeitschrift **30**, 222.

[5]) Diese Zeitschrift **31**, 1.

[6]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 205, 1892, S. 70; diese Zeitschrift **31**, 436 ff.

entwickelten Sauerstoff direct zur Messung brachte, oder ihn aus der Gewichtsverminderung des mit gewogenen Mengen der auf einander wirkenden Stoffe beschickten Zersetzungsgefässes ermittelte, oder schliesslich, indem er ihn indirect aus der Menge des unverbrauchten Wasserstoffsuperoxydes berechnete.

Auf Grund der von Aschoff[1]) aufgestellten Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O + \mathbf{4\,O}$$

bestimmte er ebenfalls die Chromsäure.

Indem er des Weiteren mit verdünnter Schwefelsäure ein unlösliches Chromat zersetzte, konnte er aus der Menge der frei gemachten Chromsäure den Gehalt der angewendeten Schwefelsäure berechnen. Analog ermittelte er den Titer von Baryum-, Blei- und Wismuthlösungen dadurch, dass er die zu ihrer Ueberführung in neutrale Chromate nöthige Quantität Chromsäure maass.[2])

Schliesslich verwendete er das Wasserstoffsuperoxyd noch zur Bestimmung des Jodes nach den Gleichungen:

A. $J_2 + K_2O = KJ + KJO$

B. $KJ + KJO + H_2O_2 = 2\,KJ + H_2O + \mathbf{2\,O}$

sowie zur Ermittelung von freier Jodsäure und anderen Mineralsäuren auf Grund der Reaction:

$$5\,KJ + \mathbf{KJO_3} + \mathbf{6\,HCl} = 6\,KCl + 3\,H_2O + \mathbf{6\,J}.$$

Sein Schüler Kux[3]) wandte dieselbe Methode auf die organischen Säuren an.

Diese sogenannte Jodmethode ist erst durch verschiedene, theils von Marchlewski[4]), theils von Baumann selbst angebrachte Abänderungen völlig brauchbar geworden.

Die Chromsäuremethode wandte Ross[5]) mit ziemlichem Erfolge an, um aus der zur Oxydation von Eisenerzen verbrauchten Menge Chromsäure indirect den Eisengehalt derselben zu ermitteln.

---

[1]) Journ. pr. Chem. **81**, 403; diese Zeitschrift **31**, 436 ff.

[2]) Die Reaction zwischen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd hat durch Carnot (Bull. d. l. soc. chim. d. Paris [3] **1**, 275, diese Zeitschrift **29**, 335), auch in der Weise für die Maassanalyse Verwendung gefunden, dass die durch Ueberchromsäure hervorgerufene Blaufärbung als Indicator dient.

[3]) Diese Zeitschrift **32**, 129.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, 205; diese Zeitschrift **32**, 13.

[5]) The Journ. of the Americ. chem. Soc. **18**, 918; diese Zeitschrift **36**, 686.

In der Gewichtsanalyse wurde Wasserstoffsuperoxyd — abgesehen von einigen mehr präparativen Charakter tragenden Anwendungen[1]) — zur Oxydation von Sulfiden und niederen Oxyden des Schwefels, sowie von Mangan-, Chrom- und einigen anderen Metallverbindungen vorgeschlagen.

Zu ersterem Zwecke benutzten es Classen und Bauer[2]) im Jahre 1883, um durch dasselbe Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu zerstören, theils um einen Ueberschuss dieser Stoffe zu beseitigen, theils um neben diesen Stoffen die Halogenwasserstoffsäuren bequem durch Silbernitrat fällen zu können.

Ferner bestimmten sie den Schwefel-, resp. den Metallgehalt von Arsen- und Antimontrisulfid, indem sie dieselben in alkalischer Lösung glatt zu Schwefelsäure und Arsen-, resp. Antimonsäure oxydirten.

Bei einigen anderen, nicht direct oxydirbaren Sulfiden (von Zinn, Cadmium, Eisen und fünfwerthigem Antimon) schlugen sie einen anderen — auch für Arsen- und Antimontrisulfid brauchbaren — Weg ein: sie leiteten den durch eine Säure in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd ein und bestimmten die gebildete Schwefelsäure.

Auf analogem Wege sollen nach denselben Autoren Sulfite und Thiosulfate zu Sulfaten oxydirbar sein.

In allen Fällen bestimmen die Verfasser die entstandene Schwefelsäure gewichtsanalytisch, während Eliasberg[3]) den Vorschlag machte, sie indirect durch Titration des nicht durch die Schwefelsäure gebundenen Alkalis zu ermitteln.

Soweit diese Arbeit die Analyse von Sulfiden behandelt, hat sie Marchlewski[4]) eingehend mit dem Resultate geprüft, dass die directe Oxydation kaum brauchbare, die indirecte jedoch vorzügliche Resultate gebe.

---

[1]) 1. Leichteres Auflösen gefällter oder geglühter Metalloxyde und -superoxyde: Dunnington: Journ. of anal. Chemie II. 330; diese Zeitschrift **28**. 338.
2. Ueberführung von freiem Halogen direct in Haloidsalz durch alkal. H_2O_2; Jannasch und Aschoff, Zeitschrift f. anorg. Chemie **1**, 145.
3. Oxydation von Eisen, Reduction von CrO_3 in saurer Lösung: Carnot, Bull. d. l. soc. chim. d. Paris [3] **1**, 275; diese Zeitschrift **29**. 335.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 1061; diese Zeitschrift **23**, 212.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 320; diese Zeitschrift **26**, 240.

[4]) Diese Zeitschrift **32**, 13.

Die älteste Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der Gewichtsanalyse besteht in der Fällung des Mangans durch eine ammoniakalische Lösung dieses Stoffes, ein von Rosenthal[1]) im Jahre 1877 zuerst gemachter Vorschlag. Er fällt die Manganlösung mit einem Ueberschuss von 10procentigem Wasserstoffsuperoxyd. Der Umstand, dass er eine so starke Lösung, die damals in genügender Reinheit nur schwer zu beschaffen war, empfahl, bewirkte vielleicht, dass seine Arbeit nicht beachtet wurde.

Nachdem später Hanofsky[2]) und Barlow[3]) ähnliche Vorschläge gemacht hatten, verschaffte Carnot[4]) der Methode allgemein Eingang, indem er zeigte, dass wenige Cubikcentimeter einer 3 procentigen Lösung zur Fällung des Mangans genügen.

Der so erhaltene Niederschlag schliesst jedoch bei Anwesenheit von anderen Metallen, namentlich von Calcium, Baryum, Zink, Eisen, deren Oxyde ein, zu deren Beseitigung eine wiederholte, gleichartige Fällung nöthig ist.

Die Untersuchung des Niederschlages durch Carnot ergab nun, dass er unter allen Umständen der Formel $5\,MnO_2 + MnO$ entspreche. Er empfahl daher, ihn nicht, wie üblich, zu Mn_3O_4 zu verglühen, sondern den activen Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen und so das Mangan zu berechnen.

In derselben Arbeit schlug er vor, Chrom von anderen Metallen, deren Hydroxyde in Alkali unlöslich seien, durch Oxydiren mit alkakalischem Wasserstoffsuperoxyd zu trennen[5]), was durch zweimalige Fällung möglich sein soll.

Kurze Zeit später unternahmen Jannasch[6]) und seine Schüler eine systematische Durchforschung dieses Gebietes, deren Ergebnisse ganze Reihen von neuen Trennungsmethoden für die verschiedensten Metalle waren. Die brauchbarsten unter ihnen finden sich in Jannasch's

---

1) Dingl. polyt. Journ. **225**, 154; diese Zeitschrift **17**, 365.

2) Fischers Jahresberichte 1885.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, Ref. S. 219.

4) Bull. d. l. soc. chim. d. Paris [3] I, 275; diese Zeitschrift **29**, 335.

5) Schon früher hatte Friedheim diese Oxydation versucht, aber erfolglos; Sitzungsber. d. preuss. Akademie d. Wissenschaften (1888, XII).

6) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3945; **26**, 1496, 2334, 2908; **27**, 2227, 2231, 3307; **28**, 994. Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **43**, 402. Zeitschrift f. anorganische Chemie VIII, 307; X, 405, 410; XII, 137.

»Praktischem Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897«, zusammengestellt.

Durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und gleichzeitig von anderen Metallen getrennt werden nach Jannasch's Vorschlag Mangan, Chrom, Wismuth, Blei und Silber.

Die Ausfällung der drei letztgenannten als Superoxyde erscheint jedoch den vorzüglichen altbewährten Methoden gegenüber kaum empfehlenswerth. Anders würde es mit der Anwendung auf Mangan und Chrom stehen, da die sonst gebräuchlichen Abscheidungsmethoden für ersteres (Fällung mit Schwefelammonium, Natriumcarbonat, -phosphat, Brom etc.) und die Oxydationsmethoden für letzteres (wiederholtes Schmelzen mit Kaliumnitrat + Natriumcarbonat oder mehrmaliges Oxydiren mit Chlor oder Brom in alkalischer Lösung) viele, oft besprochene, mehr oder weniger grosse Nachtheile haben.

Um darüber ein abschliessendes Urtheil zu gewinnen, wurden die im Folgenden mitgetheilten Versuche unternommen.

Die im Laufe der Untersuchung benutzte grössere Menge reinsten Wasserstoffsuperoxydes wurde durch Destillation des käuflichen, 3 procentigen unter vermindertem Druck erhalten. Bei 1—2 *cm* Quecksilberdruck wurde stets circa $^1/_2$ *l* vollständig abdestillirt und das etwa $2^1/_2$ procentige Destillat durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu 3—4 procentigem concentrirt. 20 *cc* des Destillates gaben bei langsamem Verdampfen in einer Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

Absolut reines, hochprocentiges (30—60 %) Wasserstoffsuperoxyd kann man leicht in guter Ausbeute erhalten, wenn man bei möglichst niederer Temperatur und niederem Druck circa $^3/_4$ *l* des käuflichen Präparates auf etwa 100 *cc* abdestillirt, zum Rest wieder $^3/_4$ *l* des rohen gibt und nochmals auf etwa 100—150 *cc* abdestillirt u. s. f. Dabei erhält man ein Destillat von 0,1—0,5 % Gehalt, während fast der ganze Rest des Wasserstoffsuperoxydes im Kolben zurückbleibt und sodann durch vorsichtiges Destilliren gleich in das reine hochprocentige Präparat übergeführt werden kann. So wurden zum Beispiel aus $2^1/_2$ *l* der käuflichen 3 procentigen Lösung neben $2^1/_4$ *l* 0,3 procentigen Wasserstoffsuperoxyds 150 *cc* eines 40 procentigen erhalten, während die Aetherextractionsmethode nach der Beschreibung des Herrn Jannasch nur etwa 100 *cc* eines 20 procentigen Präparates ergeben hätte.

A. Ueber die Fällung des Mangans durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.

Als Ausgangsmaterial diente absolut reines Manganochlorid. Dasselbe wurde dargestellt durch Sättigen einer gekühlten, concentrirten Lösung des käuflichen Manganochlorides mit Chlorwasserstoffgas (aus Chlor-

ammonium und concentrirter Schwefelsäure im Kipp'schen Apparat entwickelt), Absaugen des sich abscheidenden Krystallpulvers an der Pumpe, wiederholtes Waschen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und Wiederholung der Operation. In dem so bereiteten Salze, das nur schwach rosa gefärbt war, konnten keine fremden Metalle nachgewiesen werden.

1. Bestimmung des Gehaltes der Manganlösung durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.

In einem gemessenen [1]) Volumen der Lösung wurde das Mangan durch einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd und einen geringen Ueberschuss von Ammoniak in der Siedhitze als hydratisches höheres Oxyd gefällt [2]) und der Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction, mittelst Wasserstoffsuperoxyds und verdünnter Schwefelsäure vom Filter in einen gewogenen Platintiegel hineingelöst.

Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade zur Schwefelsäureconsistenz verdampft, der Ueberschuss an Säure durch Erhitzen auf dem Finkenerthurme bei etwa 330—340° abgeraucht, und das zurückbleibende wasserfreie Mangansulfat noch einige Minuten auf circa 360° erhitzt. Nach dem Erkalten über Phosphorpentoxyd wurde es möglichst schnell im bedeckten Tiegel gewogen, und nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure durch wiederholtes Erhitzen das Gewicht controlirt. Das erhaltene Mangansulfat muss absolut weiss aussehen, darf bei geringer Temperatursteigerung (bis fast 400°) keine Schwefelsäure abgeben und muss dabei seine weisse Farbe behalten [3]).

---

[1]) Zum Abmessen der Lösungen diente eine Ring-Nonius-Bürette nach Meineke. Als Werth der Scalentheile wurde das Mittel dreier verschiedener Ausmessungen angenommen, bezogen auf die zugehörige Controlbürette von circa 2 *cc* Inhalt.

[2]) Carnot, Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 1, 275; diese Zeitschrift **29**, 335.

[3]) Sowohl Rose (Handb. d. anal. Chemie II, 76) als auch Fresenius (Anleitung zur quant. chem. Anal I, S. 259) verwerfen diese Methode auf Grund einer Arbeit von Oesten und Rose (Poggendorff's Annalen **110**, 125), aber mit Unrecht, nachdem neuere Versuche von Gooch und Austin (Zeitschr. f. anorgan. Chemie XVII, 264) jene Arbeit widerlegt haben. — Vergleiche über diese Methode ferner: Volhard in Annalen d. Chem. **198**, 328, sowie Marignac, Arch. d. sciences phys. et math. [3] X, 193 (1883).

Resultate.

Nro.	Angewendete Cubikcentimeter	Gefunden $MnSO_4$ *mg*	1 *cc* enthält *mg* $MnSO_4$
1	20,271	471,3	23,25
2	10,460	243,2	23,24
3	9,763	227,0	23,25

Mittel: 1 *cc* = 0,023247 ± 0,000004 *g* $MnSO_4$ [1]).
= 0,008473 *g* Mangan.

[Sauerstoff = 16, Schwefel = 32,063, Mangan = 55,09, nach Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. I].

Um diese Bestimmungsart mit derjenigen, die darin besteht, das gefällte höhere wasserhaltige Oxyd durch directes Glühen in Manganoxyduloxyd überzuführen, zu vergleichen, wurde der erhaltene Niederschlag direct im Platintiegel — zuletzt auf dem Gebläse — geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen [2]).

Nro.	Angewendete Cubikcentimeter	Gefunden Mn_3O_4 *mg*	Entsprechend $MnSO_4$ *mg*	1 *cc* enthält $MnSO_4$ *mg*
4	10,070	118,4	234,2	23,25
5	10,138	119,1	235,6	23,24

Mittel: 1 *cc* = 0,023244 *g* $MnSO_4$ [3]).
= 0,008472 *g* Mangan.

---

1) Berechnet als mittlerer wahrscheinlicher Fehler nach der Gauss'schen Formel $\frac{2}{3}\sqrt{\frac{s^2}{n(n-1)}}$, wo s^2 die Summe der Fehlerquadrate, das heisst der Quadrate der Abweichungen, welche die beobachteten Grössen vom arithmetischen Mittel zeigen, und n die Anzahl der Beobachtungen ist. Siehe Kohlrausch, Prakt. Physik, 5. Aufl., S. 2.

2) Die älteste Anwendung dieser Methode findet sich in Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralien, 1802.

3) Da beide Reihen gut übereinstimmen, lassen sie sich benutzen, um aus dem Verhältniss $MnSO_4 : Mn_3O_4$ das Atomgewicht des Mangans zu bestimmen.

Aus 1 und dem Mittel von 4 und 5 folgt: Mn = 55,058
„ 2 „ „ „ „ „ „ „ „ Mn = 55,055
„ 3 „ „ „ „ „ „ „ „ Mn = 55,053
Mittel: 55,055 ± 0,001

während zum Beispiel Dewar und Scott (Proc. Roy. Soc. **35**, 44) fanden: Mn = 55,038.

II. Ueber die Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammonsalzen.

Qualitative Versuche ergaben, dass bei Anwesenheit von Ammonsalzen die Fällung durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd verzögert wurde und bei sehr starkem Zusatz (50—60 Molecüle Ammonsalz auf 1 Molecül Mangansalz) selbst bei mehrstündigem Stehen, weder in der Kälte noch beim Erwärmen, eine Fällung eintrat.

Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse wurden gemessene Volumina der Manganlösung mit wechselnden Mengen Chlorammonium versetzt, die Lösung mit 2—3 *cc* 3 procentigem Wasserstoffsuperoxyd und einem geringen Ueberschuss von Ammoniak in der Siedhitze gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und als Mn_3O_4 gewogen.

Nro.	Verhältniss von $\frac{Mn}{NH_4}$	Angewendet *mg* Mn_3O_4	Gefunden *mg* Mn_3O_4	Differenz *mg*	Bemerkungen
6	1:4	114,8	114,9	+ 0,1	Das Filtrat erwies sich als manganfrei!
7	1:8	121,2	121,9	+ 0,7	Das Filtrat enthielt Mangan und trübte sich beim Stehen an der Luft.
8	1:16	121,3	122,2	+ 0,9	

Um die Menge des nicht gefällten Mangans zu bestimmen, wurde das Filtrat von Nr. 8 mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, die Ammonsalze fortgeglüht, und die dabei entstandenen Manganoxyde durch schweflige Säure in Lösung gebracht. Nachdem man mit dieser, wie oben beschrieben, verfahren, wurde das Mangan als Sulfat gewogen.

Es ergaben sich:

8 a) 0,0140 *g* $MnSO_4 = 0,0071$ *g* Mn_3O_4.

Demgemäss befanden sich 6 % des angewendeten Mangans in dem Filtrate, hatten sich also der Fällung durch Wasserstoffsuperoxyd entzogen.

Wenn trotzdem die als Mn_3O_4 erfolgte Bestimmung des Mangans annähernd den berechneten Werth ergab, so kann dies nur dadurch er-

klärt werden, dass der Sauerstoffgehalt des geglühten Oxydes höher ist, als der gewöhnlich angenommenen Formel Mn_3O_4 entspricht, und dass jenes höhere Oxyd selbst bei mehrstündigem Glühen im Gebläse nicht reducirt wird[1]).

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde wie folgt verfahren:

Gemische bestimmter Mengen von Mangan- und Ammonsalzen wurden mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Jodkalium und verdünnter Salzsäure gelöst, das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt, und so der Gehalt des Niederschlages an activem Sauerstoff ermittelt.

Im Filtrat wurde wie bei No. 8a das Mangan bestimmt. Der so gefundene Werth, abgezogen von der angewendeten Menge, ergab das in dem Niederschlag vorhandene Mangan.

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ = 0,0065 *g* Jod = 0,0004099 *g* act. O.

Nro.	Angewendet *g* Mn.	Filtrat enthält	Im Niederschlag somit vorhanden:	Verbrauchte *cc* $Na_2S_2O_3$	Entsprechend act. O	$\frac{Mn}{NH_4}$	Gefunden $\frac{Mn}{O}$ im Niederschlag
9	0,0855	0,0051	0,0804 *g* Mn	52,58	0,0215	1 : 8	1 : 1,923
10	0,0436	0,0053	0,0383	27,40	0,0112	1 : 16	1 : 2,005
11	0,0426	0,0075	0,0351	25,60	0,0105	1 : 20	1 : 2,02

Hieraus folgt:

1. Bei der Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd aus mit Ammonsalzen versetzter Lösung wird mit steigendem Ammongehalt die Fällung unvollständiger.
2. Der dabei erhaltene Niederschlag hat nicht, wie Carnot angibt, die Formel Mn_6O_{11}, sondern mit steigendem Ammongehalt nähert sich seine Zusammensetzung dem Werthe MnO_2.
3. Wasserstoffsuperoxyd ist also nicht unter allen Umständen ein zuverlässiges Fällungsmittel für Mangan, geschweige denn ein zuverlässiges Trennungsmittel.

[1]) Unter Berücksichtigung des nach Analyse No. 8a in Lösung gebliebenen Mangans lässt sich der wahre Mangan- und also auch der Sauerstoffgehalt des bei Analyse 8 gewogenen Manganoxydes finden. Darnach berechnet sich für den Körper die Formel Mn_3O_5.

Es war daher bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen, welche die Trennung des Mangans von Kupfer, beziehungsweise von Zink, Nickel oder Chrom durch Wasserstoffsuperoxyd zum Gegenstand hatten, zu untersuchen, ob durch die Metalle die lösende Wirkung der Ammonsalze auf den Niederschlag etwa aufgehoben oder verstärkt wird.

Bei den Trennungen wurde stets nach den von Jannasch in seinen Leitfaden aufgenommenen Methoden verfahren, nur wurde auf Grund der gemachten, oben beschriebenen Erfahrungen der Manganniederschlag durch Wasserstoffsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und als $MnSO_4$ gewogen.

Das in der Lösung verbliebene Metall wurde nach solchen Methoden bestimmt, dass nach Möglichkeit ein Mitreissen von Mangan vermieden wurde.

B. Trennung des Mangans von Kupfer.

1. Gehaltsbestimmung der Kupferlösung.

Das benutzte Kupfersulfat wurde aus elektrolytisch gewonnenem Kupferschwamm, der wiederholt mit concentrirter Salzsäure, sodann mit Wasser gewaschen war, hergestellt. Das Metall wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung fast zur Trockene eingedampft, die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen des Nitrats abgegossen und diese mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, welches sodann noch zweimal gestört umkrystallisirt wurde.

In einer Probe dieses Sulfates konnten keine anderen Metalle nachgewiesen werden.

Die Gehaltsbestimmung der Lösung des so dargestellten Salzes geschah durch Elektrolyse der circa 6 Procent Schwefelsäure und einige Tropfen verdünnter Salpetersäure enthaltenden Lösung bei Zimmertemperatur und einer kathodischen Stromdichte von circa 0,6 Ampère.

Resultate.

Nro.	Angewandte Cubikcentimeter	Gefunden Cu *mg*	1 *cc* entspricht *mg* Cu
12	5,021	48,5	9,659
13	9,998	96,5	9,652
14	10,088	97,3	9,645
15	10,095	97,7	9,678
16	10,909	105,3	9,653

Demnach Mittel: 1 *cc* enthält 0,009657 *g* Cu ± 0,000005.

2. Trennung von Mangan und Kupfer nach Jannasch.[1])

Gemessene Volumina der beiden Lösungen wurden vermischt, mit 15 *cc* Eisessig versetzt, und die Flüssigkeit in ein Gemenge von 50 *cc* concentrirtem Ammoniak und 50 *cc* 3 procentigem Wasserstoffsuperoxyd eingetröpfelt. Dann wurde auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde bedeckt erhitzt, nun abfiltrirt, und der Niederschlag erst mit einem Gemisch einer heissen Ammonacetat-Ammoniaklösung, zuletzt mit reinem siedendem Wasser gewaschen. Im Filtrat wurde das Kupfer nach Vertreiben der Ammonsalze in Sulfat übergeführt und elektrolytisch abgeschieden.

Analysenresultate.

Nro.	Angewandt $MnSO_4$ *g*	Gefundenes $MnSO_4$ *g*	Differenz *mg*	Bemerkungen	Angewandt Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*	Bemerkungen
17	0,0453	0,0441	— 1,2	Der Niederschlag war kupferhaltig	0,0966	0,0927	— 3,9	Die elektrolysirte Lösung enthielt Mangan
18	0,0462	0,0452	— 1,0	"	0,0971	0,0947	— 2,4	
19	0,0465	0,0390	— 7,5	"	0,0973	0,0965	— 0,2	
20	0,0465	0,0482	+ 1,7	"	0,0975	0,0962	— 1,3	
21	0,0468	0,0458	— 1,0	"	0,0970	0,0942	— 2,8	
22	0,0939	0,0928	— 1,1	"	0,0580	0,0563	— 1,7	
23	0,0940	0,0960	+ 2,0	"	0,0584	0,0573	— 1,1	
24	0,1165	0,1185	+ 2,0	"	0,0971	0,0924	— 4,7	
25	0,1166	0,1190	+ 2,4	"	0,0970	0,0946	— 2,4	
26	0,1403	0,1431	+ 2,8	"	0,0385	0,0371	— 1,4	Manganfrei
27	0,1408	0,1397	— 1,1	"	0,0392	0,0374	— 1,8	Das Filtrat erwies sich als manganhaltig
28	0,1863	0,1945	+ 8,2	"	0,0391	0,0360	— 3,1	
29	0,3037	0,3060	+ 2,3	"	0,0190	0,0172	— 1,8	
30	0,0940	0,0934	— 0,6	"	0,0390	0,0370	— 2,0	

Bemerkungen.

Bei Analyse No. 18 waren in der elektrolysirten Lösung noch vorhanden: 0,0077 *g* $MnSO_4$, während der Manganniederschlag einschloss: 0,0022 *g* Cu = 0,0060 *g* $CuSO_4$.

Das gewogene Mangansulfat wurde durch Elektrolyse auf Kupfer geprüft. Zu der Lösung desselben musste ein Reductionsmittel, am besten

[1]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, S. 52.

Wasserstoffsuperoxyd, zugegeben werden, um die Bildung von andernfalls entstehender Uebermangansäure zu verhindern: diese greift nämlich, wie einige diesbezügliche Versuche ergaben, metallisches Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure merklich an und verzögert daher dessen völlige Abscheidung stark. Als Kathode diente ein dünner, zu einer horizontalen Spirale gewickelter Platindraht. Das an diesem etwa ausgeschiedene Kupfer wurde nach dem Befeuchten mit Salzsäure durch die Flammenfärbung identificirt. [1])

In dem Filtrate des durch Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Manganniederschlages wurden die Ammonsalze durch Eindampfen vertrieben, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, wie bei der Gehaltsbestimmung der Lösung elektrolysirt, jedoch mit Rücksicht auf das vorhandene Mangan zum Schluss der Elektrolyse etwas Wasserstoffsuperoxyd zugegeben (s. o.). Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde schliesslich die vom Kupfer abgegossene Lösung mit Bleidioxyd und Salpetersäure auf Mangan geprüft.

Die obigen Analysen zeigen auf das deutlichste, dass das Mangan beträchtliche Mengen Kupfer mitreisst, und dass andererseits eine nicht zu vernachlässigende Menge Mangan in Lösung bleibt.

Wenn Herr Jannasch trotzdem unter Anwendung dieser Methode genaue Resultate erhält, so lässt sich das vollständig dadurch erklären, dass er das Mangan als Oxyduloxyd wägt und das Kupfer nach Entfernung der Ammonsalze mit Natronlauge als Oxyd fällt und als solches bestimmt. Denn:

1. Ein Deficit des Mangans beeinflusst das Gewicht des Mn_3O_4 nur halb so stark, als das des $MnSO_4$.

---

[1]) Jannasch empfiehlt zur Prüfung auf Kupfer den Manganniederschlag, respective das Manganoxyduloxyd, in Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zu lösen, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu fällen und nach dem Erwärmen zu filtriren. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure soll Kupfer durch Ferrocyankalium nachgewiesen werden (rothe Färbung). Aber diese Methode versagt, da, wie diesbezügliche Versuche zeigten, das einmal eingeschlossene Kupfer dem Mangan auch durch doppelte Fällung nicht entzogen werden kann. Zum Beispiel (Analyse No. 30):

Gewicht des $MnSO_4$ nach der ersten Fällung 0,0934 *g*,
nach der zweiten Fällung 0,0933 *g*.

2. Wie sub A nachgewiesen, gibt die Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd bei Anwesenheit von viel Ammonsalzen zu hohe Werthe; trotzdem also Mangan im Filtrat verbleibt, können die bei der Wasserstoffsuperoxydfällung erhaltenen Werthe stimmen.

3. Bei der Fällung des Kupfers durch Natronlauge fällt das Mangan mit, und so kann der durch das Mitreissen von Kupfer beim Fällen des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd herrührende Fehler compensirt werden.

Die folgende Controlanalyse, bei der auf das Genaueste nach den Vorschriften von Jannasch gearbeitet wurde, bei der aber, was Jannasch nicht gethan hat, das Kupfer im Mangan-, und das Mangan im Kupfer-Niederschlage bestimmt wurde, zeigt die Richtigkeit dieser Ausführungen auf das Schlagendste:

No.	Mn_3O_4 angewandt	Mn_3O_4 gefunden	Diff.	CuO angewandt	CuO gefunden	Diff.
31	23,7 *mg*	23,4 *mg*	— 0,3 *mg*	115,2 *mg*	115,3 *mg*	+ 0,1 *mg*

Also beim Arbeiten nach Jannasch vorzügliche Uebereinstimmung!

Aber gefunden im Manganniederschlag: 2,1 *mg* Cu = 2,6 *mg* CuO = 2,5 % des gesammten CuO. Ferner wurden aus dem Kupferoxyd durch Elektrolyse abgeschieden: 0,0900 *g* Cu = 112,5 *mg* CuO. Es waren also 2,7 *mg* Mn_3O_4 = 12 % des zur Trennung angewendeten in Lösung geblieben.

C. Trennung des Mangans von Zink.

1. Gehaltsbestimmung der Zinklösung.

Die zur Prüfung dieser Methode benutzte Zinklösung wurde durch Behandeln von absolut chemisch reinem Zink (von Merck-Darmstadt) mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Schwefelsäure (1 : 5) und Abfiltriren des ungelösten Metalls, sowie abgeschiedener Kohle hergestellt: sie erwies sich bei qualitativer Prüfung als rein.

Zur Bestimmung des Gehalts an Zink wurde die mit überschüssigem Natriumoxydhydrat [1]) versetzte Lösung bei circa 50° und einer kathodischen Stromdichte von circa 1 Ampère (zum Schluss der Elektrolyse $1^1/_2$ A.) elektrolysirt.

Ergebnisse.

Nro.	Angewandte Cubikcentimeter	Abgesch. Zink *mg*	1 *cc* enthält *mg* Zn
32	4,985	0,1566	0,03141
33	4,533	0,1424	0,03142
34	4,995	0,1567	0,03137
35	5,022	0,1580	0,03142
36	3,858	0,1212	0,03142
37	4,474	0,1406	0,03145
38	4,564	0,1435	0,03144

Hieraus folgt der Gehalt von 1 *cc* Zinklösung zu 0,03142 *g* Zn $\pm$ 0,000006.

2. Trennungen.

Die Trennungen wurden nach den Angaben von Jannasch [2]) ausgeführt, indem das Zink-Mangangemisch mit 15 *cc* Eisessig versetzt und langsam unter Umrühren in ein kaltes Gemisch von 50 *cc* Wasser, 50 *cc* concentrirten Ammoniaks und circa 40 *cc* 3 procentigen Wasserstoffsuperoxyds eingetröpfelt wurde. Nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abfiltrirt; der Niederschlag wurde erst mit warmem verdünntem Ammoniak dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser, auf Platin verdampft, keinen Rückstand liess.

Das Mangan wurde wieder als Sulfat bestimmt, und das Zink im Filtrat elektrolytisch abgeschieden.

---

[1]) 4 *g* des benutzten Natriumhydroxydes (pro analysi Merck) gaben bei einstündiger Elektrolyse keinen wägbaren Rückstand.

[2]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 43.

Resultate.

Nro.	Angewandt g	$MnSO_4$ gefunden g	Differenz mg	Bemerkung	Angewandt g	Zn gefunden g	Differenz mg	Bemerkungen
39	0,4724	0,4762	+ 3,8	zinkhaltig	0,0140	0,0074	— 6,6	Lösung enthält Mangan
40	0,3401	0,3451	+ 5,0	„	0,0315	0,0284	— 3,1	
41	0,3362	0,3407	+ 4,5	„	0,0134	0,0055	— 7,9	
42	0,2310	0,2360	+ 5,0	„	0,0295	0,0256	— 3,9	
43	0,2268	0,2370	+ 10,2	„	0,0303	0,0260	— 4,3	Lösung manganfrei
44	0,1879	0,1987	+ 10,8	„	0,0615	0,0569	— 4,6	
45	0,1723	0,1883	+ 16,0	„	0,0608	0,0538	— 7,0	
46	0,1282	0,1370	+ 8,8	„	0,0930	0,0896	— 3,4	
47	0,1280	0,1372	+ 9,2	„	0,0772	0,0734	— 3,8	
48	0,1117	0,1210	+ 9,3	„	0,0771	0,0737	— 3,4	
49	0,0820	0,0892	+ 7,2	„	0,1228	0,1200	— 2,8	
50	0,0581	0,0654	+ 7,3	„	0,1571	0,1541	— 3,0	
51	0,0563	0,0608	+ 4,5	„	0,0460	0,0442	— 1,8	
52	0,0459	0,0550	+ 9,1	„	0,1563	0,1524	— 3,9	

Bemerkungen.

1. Das Mangansulfat wurde in folgender Weise auf einen Zinkgehalt geprüft: Man löste in Wasser, versetzte mit Natriumacetat und leitete Schwefelwasserstoff ein. Eine — eventuell erst nach einigem Stehen in der Kälte — eingetretene Trübung wurde auf ihre Löslichkeit in überschüssiger Salzsäure geprüft, um einer Verwechselung mit Schwefel vorzubeugen.

2. Eventuell in Lösung gebliebenes Mangan schied sich bei der Elektrolyse als Superoxyd ab.

3. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass: 1. das Mangan bei Anwesenheit einer bestimmten Menge Zink zwar vollständig ausfällt, dass jedoch 2. der erhaltene Manganniederschlag stets Zink enthält. Der Ueberschuss am Gewicht des erhaltenen Mangansulfates kann nur durch vorhandenes Zinksulfat bedingt sein, was mit Sicherheit schon daraus hervorgeht, dass der Mittelwerth des Verhältnisses: Plus beim $MnSO_4$: Minus beim Zink **2,43** beträgt, was in guter Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werth: $ZnSO_4 : Zn = 161,4 : 65,4 =$ **2,47** steht.

Also auch für Zink und Mangan ist, entgegen den Angaben des Herrn Jannasch, die von ihm vorgeschlagene Methode, wenigstens nicht unter allen Umständen, brauchbar.

Der Grund der Differenz zwischen den von ihm erhaltenen Resultaten und den bei den eigenen Versuchen gewonnenen wird aufgeklärt durch die folgende Controlanalyse:

Die genau nach den Angaben des Herrn Jannasch getrennten Metalle wurden auch nach den von ihm angegebenen Methoden bestimmt: Nachdem der Manganniederschlag zu Mn_3O_4 geglüht und gewogen worden war, wurden nach dem Eindampfen des Filtrates die Ammonsalze vertrieben, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des in den Oxyden enthaltenen Zinkes wurden diese in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd aufgelöst, und die Lösung nach dem Versetzen mit überschüssigem Alkali elektrolysirt.

Ferner wurde ein Theil des Zinkoxydes auf alkalische Reaction und auf Schwefelsäure geprüft.

Angewendet . . .	51,9 *mg* Mn_3O_4 +	114,3 *mg* ZnO (= 91,8 *mg* Zn).
Gefunden . . .	55,2 *mg* Mn_3O_4 +	115,0 *mg* ZnO
Aus den Oxyden abgeschiedenes Zink	2,5 *mg* Zn	89,6 *mg* Zn
Berechnet auf Zinkoxyd	3,3 *mg* ZnO	111,5 *mg* ZnO.

Eine Probe des Zinkoxydes veränderte die Farbe von rothem Lackmuspapier nicht, ein anderer Theil desselben gab, in Salzsäure gelöst, mit Chlorbaryum sofort eine deutliche Trübung.

Auch hier ist also anzunehmen, dass die Abweichung der Versuche des Herrn Jannasch von den obigen herrührt von unbeachteten Fehlerquellen seiner Bestimmungsmethoden. Denn:

1. Wenn Zink aus schwefelsaurer Lösung als Carbonat gefällt wird, schliesst es stets Schwefelsäure ein. (S. Friedheim: Quantitative Analyse S. 158, Anm. 1.) Diese Gewichtserhöhung kann die Verminderung in Folge Einschlusses von Zink durch das Mangan bis zu einem gewissen Grade compensiren.

2. Beim Glühen des zinkoxydhaltigen Manganoxyduloxydes ist eine Reduction des Zinkoxydes und daher die Möglichkeit, dass sich

etwas desselben verflüchtige, durchaus nicht ausgeschlossen. (S. Friedheim: Quantitative Analyse S. 157, 4.)

3. Die von Herrn Jannasch angewendete Prüfung auf Zink im Manganniederschlag (Extrahiren mit verdünnter Essigsäure, Neutralisiren mit Ammoniak und Versetzen mit Schwefelammonium) ist nicht brauchbar: aus einem derartigen Gemenge löst, wie einige besondere Versuche ergaben, Essigsäure kein Zinkoxyd heraus; und des Weiteren üben bekanntlich Ammonsalze auf die Fällung des Zinkes durch Schwefelammonium einen hindernden Einfluss aus.

D. Trennung von Mangan und Nickel.

1. Gehaltsbestimmung der Nickellösung.

Die zur Prüfung verwendete Nickellösung wurde gewonnen aus absolut reinem, kobaltfreiem Nickelchlorid. Dieses wurde durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, und der in der Lösung befindliche Ueberschuss an Säure mit Ammoniak neutralisirt. Eine Ammoniakbestimmung hierin ergab das Verhältniss der Basen: 16 NiO : 11 $(NH_4)_2O$.

Der Gehalt der Lösung wurde nach den Angaben von Classen durch Elektrolyse des Ammonoxalatdoppelsalzes[1]) bei 50° und einer kathodischen Stromdichte von circa $^3/_4$ Ampère (zum Schluss der Elektrolyse 1 Ampère) ermittelt. Die Elektrolyse wurde als beendet angesehen, sobald die Farbe eines Tropfens der Lösung durch Kaliumsulfocarbonat nicht mehr verändert wurde.

Resultate.

Nro.	Angewendet Cubikcentimeter	Abgeschiedenes Nickel *g*	1 *cc* entspricht *g*
54	4,472	0,0422	0,009458
55	7,978	0,0754	0,009457
56	8,088	0,0765	0,009458
57	10,057	0,0951	0,009456
58	15,102	0,1426	0,009440

1 *cc* enthält: 0,009451 ± 0,000004 *g* Nickel.

[1]) 6 *g* des benutzten Ammonoxalates gaben bei 1 stündiger Elektrolyse keinen wägbaren Absatz auf der Kathode.

Getrennt wurde nach den von Jannasch gemachten Angaben[1]: Das Gemenge von Nickel- und Mangansalz wurde mit 15 *cc* Eisessig versetzt, dann in ein Gemenge von 50 *cc* concentrirtem Ammoniak, 50 *cc* Wasser und 30—50 *cc* Wasserstoffsuperoxyd eingetröpfelt, und der Niederschlag mit ammonacetathaltigem Ammoniak ausgewaschen.

Resultate.

Nro.	An-gewendet *mg*	$MnSO_4$ Gefunden *mg*	Differenz *mg*	Bemerkungen	An-gewendet *mg*	Ni Gefunden *mg*	Differenz *mg*	Bemerkungen
59	45,1	45,3	0,2	nickelhaltig	97,1	92,9	4,2	In der Lösung Mangan
60	46,7	23,9	22,8	„	94,7	92,3	2,4	
61	105,7	58,5	47,2	enthält 2,0 *mg* Nickel = 5,5 *mg* $NiSO_4$	96,2	94,0	2,2	Die Lösung enthält 53,0 *mg* $MnSO_4$
62	115,1	94,5	20,6	nickelhaltig	90,1	86,5	3,6	In der Lösung Mangan
63	140,9	95,5	45,4	„	76,1	73,5	2,6	
64	142,4	120,0	22,4	„	73,2	70,0	3,2	
65	174,0	148,3	25,7	„	57,3	54,3	3,0	

Bei Analyse 61 wurde das im Mangansulfat enthaltene Nickel elektrolytisch bestimmt, nachdem man die Lösung desselben mit Ammonoxalat versetzt hatte. Es fanden sich 2,0 *mg* Ni = 2% des angewendeten.

In der zur Bestimmung der Hauptmenge des Nickels elektrolysirten Lösung wurde das Mangan, das sich während der Elektrolyse ausschied, abfiltrirt und als Sulfat gewogen So wurden gefunden 53,0 *mg* $MnSO_4$ = 50% des angewendeten.

Bemerkungen.

1) Die Lösung des gewogenen Mangansulfates wurde durch Kaliumsulfocarbonat auf Nickel geprüft; selbst mit Schwefelammonium nicht mehr erkennbare Spuren von Nickel dunkeln die Farbe des in neutraler Lösung entstehenden Niederschlages und ertheilen namentlich der überstehenden Flüssigkeit eine charakteristische röthliche Färbung.

2) Durch Wasserstoffsuperoxyd nicht gefälltes Mangan schied sich bei der Elektrolyse als Superoxyd aus.

Bei den manganreicheren Lösungen (Analysen No. 61—65) war die Menge desselben so gross, dass die Fällung des Nickels sich nicht in einer Operation erreichen liess, weil die Anode sich derart mit Super-

[1]) Praktischer Leitfaden S. 46.

oxyd bedeckte, dass der Widerstand zu gross wurde. Daher wurde nach etwa 2 Stunden vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und das Filtrat von neuem elektrolysirt.

Es ergeben sich also hier ganz **bedeutende** Abweichungen von den Resultaten des Herrn Jannasch! In der folgenden Analyse wurden daher die Metalle nach den Angaben des Herrn Jannasch nicht nur getrennt, sondern auch bestimmt, nämlich das Mangan als Oxyduloxyd, das Nickel als Metall nach Abscheidung desselben mit Natronlauge aus der von der Hauptmenge der Ammonsalze befreiten Lösung und Reduction im Wasserstoffstrome.

Der Nickelgehalt des Manganoxyduloxydes wurde elektrolytisch bestimmt, nachdem man es in Oxalsäure gelöst und mit Ammonoxalat versetzt hatte.

Desgleichen wurde in einer Probe des reducirten Metalles durch Elektrolyse das Nickel abgeschieden.

Nro. 66	Angewendet	Gefunden	Enthält Nickel	Berechnet auf NiO
	0,0800 g Mn_3O_4	0,0612 g	0,0025 g	0,0032 g
	und			
	0,0734 g NiO	0,0916 g NiO	0,0540 g	0,0700 g
	resp.	nach der Reduction:	Aus der Gewichtsabnahme im Wasserstoffstrome berechnet:	
	0,0575 g Ni	0,0765 g Ni	0,0548 g	

Gründe für die grossen Abweichungen, welche obige Versuche von denen des Herrn Jannasch zeigen, konnten nicht gefunden werden. Die von ihm angewandten Bestimmungsmethoden lassen kaum solche Fehler zu. Ein etwaiger Kobaltgehalt des Nickels könnte wohl auch das Gewicht des Wasserstoffsuperoxydniederschlages erhöhen und das des Nickeloxydes entsprechend verringern, aber, um die bis zu 30 %, ja 50 % ansteigenden Differenzen dadurch zu erklären, müsste man 20 – 30 % Kobalt in der von Herrn Jannasch benutzten Nickellösung annehmen. —

Bemerkenswerth ist der verschiedene Einfluss der drei Metalle auf die Löslichkeit des Mangans in Ammonacetat: Das schwach basische Kupfer übt kaum einen Einfluss aus.

Das stark basische Zink hebt die Löslichkeit auf, allerdings erst dann, wenn das Molecularverhältniss Mn : Zn nicht grösser als 1 : 4 ist. — Vielleicht steht diese Erscheinung in gewisser Analogie zu dem Einfluss, den die Gegenwart des Zinkes bei der Volhard'schen Mangantitration ausübt.

Das Nickel, welches von den drei Metallen dem Mangan chemisch wohl am nächsten steht, vergrössert die Löslichkeit des Superoxydhydrates, vielleicht in Folge Bildung eines in Ammoniak löslichen Manganites [1]). —

Diese drei Versuchsreihen ergeben mit Sicherheit, dass ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd nicht brauchbar ist, um Mangan von den genannten Metallen zu trennen.

Anwendung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zur Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium.

A. Titerstellung der Chromlösung.

Als Chromlösung diente eine Auflösung von reinem Kaliumbichromat. Ihr Titer wurde gestellt, indem man die mit Ammoniak gerade bis zur alkalischen Reaction versetzte Lösung mit einer Auflösung von reinem Mercuronitrat fällte. Nach dem Absetzen des rothen Niederschlages wurde etwas in Wasser aufgeschlemmtes Quecksilberoxyd hineingegeben, und die Fällung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann liess man etwas abkühlen und filtrirte. Der Niederschlag wurde mit kaltem, mercuronitrathaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel nach langsamem Verkohlen des Filters zu Chromoxyd geglüht, welches gewogen wurde.

---

[1]) Die ammoniakalische manganhaltige Nickellösung scheidet beim schnellen Eindampfen auf dem Wasserbade kein Mangansuperoxyd aus, wohl aber beim Stehen an der Luft.

Resultate.

Nro.	Angew. Cubikcentim.	Gefunden	1 *cc* entspricht
67	30,081	0,1619 *g* Cr_2O_3	0,005382 *g* Cr_2O_3
68	15,577	0,0838 „	0,005380 „
69	14,385	0,0774 „	0,005381 „

Mittel: 1 *cc* enthält 0,005381 *g* Cr_2O_3.

Bemerkungen.

Um den Einfluss anwesender Chloride auf diese Fällung festzustellen, wurde die Lösung des Chromates mit ca. 2 *g* Kaliumchlorid versetzt und sodann, wie oben angegeben, gefällt.

No. 70. Angewendet 0,0847 *g* Cr_2O_3
Gefunden 0,0848 *g* «
Differenz + 0,0001 *g* «

Um den Einfluss von Mangansalzen auf die Fällung zu ermitteln, wurden zur Lösung des Chromates ca. 0,5 *g* Manganochlorid hinzugefügt und in angegebener Weise gefällt.

No. 71. Angewendet 0,0820 *g* Cr_2O_3
Gefunden 0,0819 *g* «
Differenz — 0,0001 *g* «

Versuche über die Oxydirbarkeit einer alkalischen Chromisulfatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd von verschiedener Stärke.

Eine durch Reduction von Kaliumbichromatlösung vermittelst Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltene Chromisulfatlösung wurde mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge unter geringem Erwärmen oxydirt. Es wurden verschiedene Versuche mit 3 %, 6 %, 20 % Wasserstoffsuperoxyd angestellt. Jedoch in allen Fällen schied die vorher klare gelbe Lösung, wenn sie zum Sieden erhitzt wurde, Flocken von Chromhydroxyd aus.

Eine vollständige Oxydation war demnach nicht erreicht worden [1]).

---

[1]) Siehe Friedheim: Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wissenschaften 1888, XII. Ueber die chemische Zusammensetzung der Meteorolithen von Alfianello und Concepcion.

B. Trennung von Chrom und Mangan.

Eine neue Bestimmung des Titers der Manganlösung ergab in Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werthen No. 72: 1 *cc* enthält 0,02325 *g* $MnSO_4$.

Die Chromisalzlösung wurde hier, wie auch bei den anderen Fällungen, vor jedem Versuche frisch bereitet, indem abgemessene Mengen der Kaliumbichromatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure reducirt wurden. Schwefelsäure wurde nicht verwendet, da die Fällung des Chroms als Hydroxyd aus der Lösung des Sulfates nicht quantitativ erfolgt. (Vergl. Friedheim, Leitfaden der quantitativen Analyse, S. 321, Anm. 1).

Die Fällung geschah nach der Vorschrift in dem Leitfaden des Herrn Jannasch S. 47. Das Gemisch von Chrom- und Manganlösung wurde mit 5 *cc* concentrirter Salpetersäure versetzt und in der Kälte in ein Gemenge von 40 *cc* 3 procentigem Wasserstoffsuperoxyd und 40 *cc* 20 procentiger Natronlauge eingetröpfelt und dann auf einem kochenden Wasserbade fast bis zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde in der Hitze abfiltrirt und nach dem Auswaschen — zuerst mit stark verdünntem ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, dann mit kochendem Wasser — auf dem Filter durch heisse verdünnte Salpetersäure (1 : 5) und Wasserstoffsuperoxyd gelöst, und die Fällung wiederholt. Die beiden vereinigten Filtrate dienten zur Chrombestimmung, die in beschriebener Weise durch Mercuronitrat geschah.

Der Manganniederschlag wurde nun, um unauswaschbares Alkali zu entfernen, nochmals in verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und in ammoniakalischer Lösung gefällt. Zur Wägung wurde er, wie gewöhnlich, als wasserfreies Sulfat gebracht.

Resultate.

Nro.	Angewendet	Gefunden	Differenz	Angewendet	Gefunden	Differenz
73	0,3987 *g* $MnSO_4$	0,4136 *g* $MnSO_4$	+ 0,0149	0,0082 *g* Cr_2O_3	0,0031	— 0,0051
74	0,2812 „ „	0.3041 „ „	+ 0,0229	0,0160 „ „	0,0096	— 0,0064
75	0,1644 „ „	0,1925 „ „	+ 0,0281	0,0536 „ „	0,0394	— 0,0142
76	0,1683 „ „	0,1993 „ „	+ 0,0310	0,0534 „ „	0,0416	— 0,0118

Kritische Bemerkungen.

1) Das zur Wägung gebrachte Mangansulfat erwies sich in allen Fällen chromhaltig. Dies zeigte sich an der röthlichen Färbung des Mangansulfates, die nur durch wasserfreies Chromisulfat veranlasst sein konnte, da — wie im Anfang bemerkt — reines Mangansulfat absolut weiss aussieht. Auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Alkali liess sich in allen Fällen das Chrom nachweisen.

2) Im Filtrate des Mercurochromates liess sich immer Mangan durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure nachweisen.

3) Die von Herrn Jannasch verworfenen Filtrate von der dritten ammoniakalischen Fällung des Mangans enthielten — wie zu erwarten — immer Mangan; bei Analyse No. 75 und 76 war auch Chrom als Chromat darin.

4) Wie nach Versuch No. 71 vorauszusehen war, enthielt das gefällte Mercurochromat, respective das daraus erhaltene Chromoxyd, kein Mangan.

Nachdem so qualitativ der Nachweis erbracht war, dass der Manganniederschlag chromhaltig, und das alkalische Filtrat manganhaltig war, wurde, um die betreffenden Mengen auch quantitativ zu bestimmen, in der folgenden Analyse nicht nur nach den Angaben des Herrn Jannasch getrennt, sondern die Metalle auch nach den von ihm angewendeten Methoden bestimmt. Das Mangan wurde also als Oxyduloxyd zur Wägung gebracht; die beiden natronalkalischen Filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert und durch Alkohol reducirt, worauf das Chrom durch Ammoniak und Schwefelammonium als Hydroxyd gefällt wurde.

Nach dem Trocknen wurde es geglüht, und das entstandene Oxyd gewogen.

No. 77.	Angewendet	0,0993 *g*	Mn_3O_4	+ 0,0565 *g*	Cr_2O_3
	Gefunden	0,0987 *g*	«	+ 0,0564 *g*	«
	Differenz	— 0,0006 *g*	«	— 0,0001 *g*	«

Quantitative Untersuchung der gewogenen Substanzen.

1) Das Manganoxyduloxyd wurde in Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und zweimal mit Brom in alkalischer Lösung oxydirt. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Mangandioxyd wurde die Chromsäure durch Mercuronitrat gefällt, nachdem die Lösung durch Salpetersäure neutralisirt worden war.

Das von der dritten ammoniakalischen Fällung herrührende Filtrat war hier auch gelb gefärbt. Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure wurde die Chromsäure mit Mercuronitrat gefällt. Das erhaltene Chromoxyd wurde durch Schmelzen mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat als solches charakterisirt.

2) Das aus den beiden natronalkalischen Filtraten erhaltene Chromoxyd wurde mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat geschmolzen; die Lösung wurde mit Alkohol reducirt, das Mangandioxyd abfiltrirt und im Filtrate die Chromsäure durch Mercuronitrat gefällt.

Resultate.

1) A. Die 0,0987 *g* Mn_3O_4 enthielten 0,0197 *g* Cr_2O_3 (35 % des angewendeten Cr_2O_3).

B. Das ammoniakalische Filtrat enthielt 0,0008 *g* Cr_2O_3.

2) Die 0,0564 *g* Cr_2O_3 enthielten 0,0370 *g* Cr_2O_3 (nur 63 % des angewendeten Chroms). Es waren also in Lösung geblieben 0,0203 *g* Mn_3O_4, also 20 % des angewendeten.

In Wirklichkeit hat also gar keine Trennung der beiden Metalle stattgefunden: Das erhaltene Manganoxyduloxyd bestand zu circa $^1/_5$ aus Chromoxyd und andererseits enthielt das angebliche Chromoxyd $^1/_3$ seines Gewichtes an Manganoxyduloxyd.

Wie in den vorhergehenden Beispielen erklären sich die abweichenden Ergebnisse der Versuche des Herrn Jannasch dadurch, dass bei den von ihm angewendeten Bestimmungsmethoden die Fehler sich bis zu einem gewissen Grade aufheben. Es entzieht sich ungefähr eben so viel Mangan der Fällung als Chrom der Oxydation, resp. Auflösung. Die letzte Analyse (Nr. 77) zeigt dies besonders deutlich.

B. Trennung von Chrom und Eisen.

1. Bestimmung des Gehalts der Eisenlösung.

Die Eisenlösung wurde bereitet durch wiederholtes Eindampfen von reinstem Eisenoxyd (durch Glühen von Ferrooxalat dargestellt) mit Salpetersäure.

Um die Abscheidung von basischem Salz bei längerem Stehen zu verhindern, wurde die Lösung schwach angesäuert. Es wurde Salpetersäure, nicht Schwefelsäure benutzt, wegen des schädlichen Einflusses der-

selben auf die Fällung des Chroms, sowie um sicher der Bildung von basischem Ferrisulfat im geglühten Eisenoxyd zu entgehen.

Der Titer wurde gestellt durch Fällen mit Ammoniak und Ueberführung des Hydroxydes in Oxyd, welches zur Wägung gebracht wurde.

Nro.	Angew. Cubikcentimeter	Gefunden Fe_2O_3 *g*	1 *cc* enthält
78	19,638	0,1419	0,007226 *g* Fe_2O_3
79	20,875	0,1510	0,007234 „
80	20,256	0,1464	0,007228 „

Mittel: 1 *cc* = 0,007229 *g* Fe_2O_3.

2. Analysen.

Die Trennungen wurden nach der Vorschrift auf Seite 50 des Leitfadens von Herrn Jannasch ausgeführt, indem zweimal durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd gefällt wurde.

Das abgeschiedene Eisenhydroxyd wurde direct zu Ferrioxyd geglüht; in den vereinigten Filtraten geschah die Fällung der Chromsäure nach fast völligem Neutralisiren durch Mercuronitrat und Mercurioxyd.

Resultate.

Nro.	Fe_2O_3 in *g* angewendet	Fe_2O_3 in *g* gefunden	Differenz *g*	Cr_2O_3 in *g* angewendet	Cr_2O_3 in *g* gefunden	Differenz *g*
81	0,0574	0,0640	+ 0,0066	0,0544	0,0470	— 0,0074
82	0,0967	0,1068	+ 0,0101	0,0247	0,0149	— 0,0098
83	0,0401	0,0439	+ 0,0038	0,0753	0,0720	— 0,0033
84	0,0222	0,0245	+ 0,0023	0,0540	0,0520	— 0,0020

Bemerkungen.

1. In allen Fällen liess sich im Eisenoxyd durch Schmelzen mit Kaliumnitrat + Natriumcarbonat Chromoxyd nachweisen.
2. Sämmtliches Chromoxyd enthielt Spuren von Eisen, die sicher nicht aus den völlig eisenfreien Reagentien stammten. Dies lässt vermuthen, dass Wasserstoffsuperoxyd Eisenoxyd — wenn auch nur in sehr geringen Mengen — oxydirt. Es wurden

mehrere dahin zielende Versuche unternommen: thatsächlich gelang es bei Anwendung von 20 % Wasserstoffsuperoxyd einer durch Verdünnen farblos gemachten Lösung von Ferrinitrat eine deutlich rothe Färbung zu ertheilen, die wohl von Eisensäure herrührte.

Bei den obigen Analysen ist immer etwa eben so viel Chromoxyd zu wenig als Ferrioxyd zu viel gefunden worden. Um zu prüfen, ob dieser Ueberschuss des letzteren über die berechnete Menge nur von eingeschlossenem Chromoxyd herrührte, wurde bei der folgenden Analyse das gewogene Eisenoxyd mit concentrirter Salzsäure gelöst und durch Brom und Natronlauge das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Diese Operation musste zweimal vorgenommen werden; erst dann war alles Chrom in Lösung gegangen. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wurde abfiltrirt und in den vereinigten Filtraten die Chromsäure als Mercurochromat gefällt.

Indem die Metalle nach den Angaben des Herrn Jannasch nicht nur getrennt, sondern auch bestimmt wurden, glühte man das Eisenhydroxyd wie früher direct zu Eisenoxyd, während die beiden vereinigten Filtrate mit Salzsäure und Alkohol reducirt wurden, und das Chrom durch Ammoniak und Schwefelammonium als Hydroxyd gefällt wurde. Nach dem Trocknen wurde es zu Chromoxyd geglüht, und dieses gewogen.

So ergab sich:

No 85.

Angewendet: 0,0557 *g* Fe_2O_3 und 0,0540 *g* Cr_2O_3,
Gefunden: 0,0611 *g* Fe_2O_3 und 0,0488 *g* Cr_2O_3,

das heisst, 0,0054 *g* Fe_2O_3 zu viel und andererseits 0,0052 *g* Cr_2O_3 zu wenig. Wie vorauszusehen, betrug die im Eisenoxyd eingeschlossene Menge des Chromoxydes dementsprechend:

0,0053 *g* Cr_2O_3.

Es waren also 10 % des angewendeten Chromoxydes zusammen mit dem Eisen gefällt worden.

Im Gegensatz zu der im Vorhergehenden beschriebenen Trennung des Mangans von Chrom geben in diesem Falle die von Herrn Jannasch angewandten Bestimmungsmethoden keinen Grund für die Abweichung seiner Resultate von denen der oben beschriebenen Versuche.

C. Trennung von Chrom und Aluminium.

1. Titerstellung der Aluminiumlösung.

Als Ausgangsmaterial diente reiner Kalium-Ammoniumalaun. Mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak wurde die Thonerde ausgefällt, worauf sie mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks ausgewaschen wurde. Sie wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, und diese Lösung diente zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen.

Zur Bestimmung des Gehaltes wurde in der Siedhitze unter Benutzung einer Platinschale das Aluminiumhydroxyd durch die eben hinreichende Menge Ammoniak gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht.

Resultate.

Nro.	Angewandte Cubikcentimeter	Erhalten Al_2O_3	1 *cc* enthält
86	19,973	0,0977 *g*	0,0048915 *g* Al_2O_3
87	20,270	0,0991 „	0,0048890 „ „
88	20,100	0,0983 „	0,0048905 „ „

Mittel: 1 *cc* = 0,004890 *g* Al_2O_3.

Bemerkung.

Dass Aluminiumsalze bei Gegenwart von wenig freier Essigsäure die Fällung der Chromsäure durch Mercuronitrat nicht benachtheiligen, zeigt folgende Analyse:

No. 89.

Angewendet: 0,0548 *g* Cr_2O_3, deren Lösung mit etwa $^1/_{10}$ *g* Aluminiumacetat und wenig freier Salzsäure versetzt war.

Gefunden: 0,0549 *g* Cr_2O_3.

2. Analysen.

Die Trennungen wurden vorgenommen nach den Angaben im Lehrbuche des Herrn Jannasch auf S. 50, indem man das Gemisch von Chromnitrat- und Aluminiumnitratlösung in ein Gemenge von 6% Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, welches sich in einer Platinschale befand, langsam eintrug. Nach $1^1/_2$—2 stündigem Stehen in der Kälte

wurde das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen auf dem Wasserbade fast vollständig vertrieben. Das Aluminiumhydroxyd wurde nach sorgfältigem Auswaschen zu Aluminiumoxyd geglüht und als solches gewogen; im Filtrat wurde wie gewöhnlich die Chromsäure als Mercurochromat gefällt.

Resultate.

Nro.	Al_2O_3 in *g* angewendet	gefunden	Differenz *g*	Cr_2O_3 in *g* angewendet	gefunden	Differenz *g*
90	0,0493	0,0497	+ 0,0004	0,0623	0,0426	— 0,0197
91	0,0288	0,0355	+ 0,0067	0,0761	0,0636	— 0,0125
92	0,0174	0,0233	+ 0,0059	0,0793	0,0640	— 0,0153
93	0,0983	0,0973	— 0,0010	0,0240	0,0181	— 0,0059
94	0,0491	0,0492	+ 0,0001	—	—	—

Bemerkungen.

1. Das Aluminiumoxyd erwies sich immer durch schwächere oder stärkere Grünfärbung als chromhaltig.
2. Einige Cubikcentimeter des Filtrates vom Mercurochromat gaben nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Natronlauge mit Chlorammonium allmählich einen flockigen Niederschlag von Thonerde.

Bei der folgenden Analyse wurde nicht nur die Trennung der Metalle, sowie die Bestimmung der Thonerde, sondern auch die des Chroms nach den Vorschriften des Herrn Jannasch vorgenommen, indem aus der vom Aluminiumhydroxyd abfiltrirten ammoniakalischen Chromatlösung nach ihrer Reduction mit Alkohol und Salzsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium Chromhydroxyd ausgefällt wurde, welches zu Chromoxyd geglüht und als solches gewogen wurde.

Nach dem Wägen wurden sowohl Aluminium- als auch Chromoxyd durch Schmelzen mit Kaliumnitrat + Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure die Hauptmenge der Thonerde gefällt. Letztere wurde abfiltrirt, und nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure wurde die Chromsäure durch Mercuronitrat gefällt.

No. 95.

Es wurden angewendet: 0,0419 *g* Al_2O_3 + 0,0548 *g* Cr_2O_3.

Statt dessen gefunden: 0,0418 *g* Al_2O_3 + 0,0545 *g* Cr_2O_3.

Diese Zahlen stimmen anscheinend sehr gut; aber auf dem beschriebenen Wege wurden aus dem

Aluminiumoxyd abgeschieden 0,0143 *g* Cr_2O_3 aus dem Chromoxyd 0,040 *g* Cr_2O_3; es enthielt also

0,0145 *g* Al_2O_3.

Auch hier hat also thatsächlich keine Trennung stattgefunden, da das Aluminiumoxyd etwa $^1/_3$ des gesammten Chromoxydes einschliesst.

Wie die obigen Analysen schlagend beweisen, erklärt sich das dieser Trennungsmethode günstige Resultat der Versuche des Herrn Jannasch dadurch, dass die Fehler der von ihm angewandten Bestimmungsmethoden sich gegenseitig aufheben: es bleibt etwa ebensoviel Thonerde in Lösung als Chromhydroxyd in den Niederschlag eingeht.

Dies gilt besonders dann, wenn man etwa mit den Mengen arbeitet, die Herr Jannasch bei den von ihm veröffentlichten Beleganalysen benutzt hat.

Das ist der Fall bei den Analysen No. 90, 94 und 95, wo beim Aluminiumoxyd die Differenzen zwischen dem berechneten und dem gefundenen Gewicht betragen:

4, 1, 1 Decimilligramm.

Bei anderen Mengenverhältnissen sind aber die Abweichungen bedeutend grösser, bis zu 7 *mg*.

Resultate der Arbeit.

1) Die Fällung des Mangans als höheres Oxyd durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von viel Ammonsalzen — also auch aus stark sauren Lösungen — ist unvollständig.

Daher kann dieses Reagens weder zur quantitativen Fällung noch zur Trennung des Mangans verwendet werden (falls obige Bedingungen vorliegen).

2) Die Oxydation einer Chromisalzlösung durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd ist unvollständig. Daher kann dieses Reagens nicht dazu dienen, um Chrom von anderen Metallen zu trennen, deren Hydroxyde in Alkali — Natron oder Ammoniak — unlöslich sind.

Bern, August 1899.

Bestimmung des Chlors im Chlorkalk.

Von

Dr. C. Wolowski.

Die Titerstellung der Hypochloritlösung führe ich so aus, dass ich ermittele, wieviel von der Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt hinzugesetzt werden muss, damit dieselbe gerade farblos wird und kein freies Jod mehr enthält. Das ist der Fall, wenn alles Jod in Trichlorjod übergeführt worden ist.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Chlorkalk entsteht zuerst Chlor, nach der Formel

$$Ca\begin{cases} Cl \\ O - Cl \end{cases} + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + 2\,Cl,$$

und das Chlor bildet dann mit dem Jodwasserstoff Trichlorjod, nach der Formel

$$HJ + 4Cl = HCl + JCl_3.$$

Auf 1 Molecül Jodkalium werden dabei verbraucht 4 Atome Chlor oder auf 166 *g* Jodkalium 142 *g* Chlor. Es entspricht also 1 *g* Jodkalium 0,8554 *g* Chlor oder 1 *g* Chlor 1,169 *g* Jodkalium.

Zur Titerstellung werden 5 *cc* einer genau 0,1 procentigen, mittelst Wägung auf einer chemischen Wage hergestellten Jodkaliumlösung verwendet. Diese enthalten 5 *mg* Jodkalium, und die bis zum Eintritt der Endreaction verbrauchte Menge Chlor beträgt dann 4,277 *mg*. Entspräche die verwendete Chlorkalklösung einer Lösung mit 1 % activem Chlor, so hätte das verbrauchte Volumen der Chlorkalklösung 0,4277 *cc* betragen. So kleine Volumina können nicht genau abgemessen werden, und deshalb bediene ich mich dazu kleiner Büretten mit Glashahn von ungefähr 10 *cc* Inhalt, deren Enden so ausgezogen sind, dass 20 Tropfen genau auf einen Cubikcentimeter gehen, und zähle die Tropfen. Es machen dann 8,554 Tropfen die 0,4277 *cc* der 1 procentigen Chlorkalklösung aus. Da aber auch eine nur ein Zehntel so starke Chlorkalklösung zur Verwendung kommt, so lassen sich noch Zehnteltropfen einer Chlorkalklösung von der Concentration der 1 procentigen abmessen.

Zum Nachweis des noch freien Jods bediene ich mich des Chloroforms, das sich mit so geringen Mengen von Jod noch rosa färbt, mit welchen Stärkekleister keine Blaufärbung mehr gibt.

Die Reaction zwischen dem Jodkalium und dem Hypochlorit wird vorgenommen in engen Probirgläsern, welche sich nach dem Boden hin zuspitzen, weil so die Farbe des Chloroforms besser zu erkennen ist. In diese kommen je 5 *cc* der 0,1 procentigen Jodkaliumlösung und 5 bis 6 Tropfen einer 20 procentigen Schwefelsäure. Wie dann weiter der Gang der Titerstellung verläuft, lässt sich an einem Beispiel zeigen.

Man lässt in das erste Probirglas mit der Jodkaliumlösung 1 Tropfen, in das zweite 2 Tropfen, und in jedes folgende 1 Tropfen mehr von der concentrirteren Chlorkalklösung hinzufliessen und erhält so Mischungen, die erst dunkelroth, dann rothgelb und endlich farblos werden. Die Farblosigkeit sei nach dem sechsten Tropfen eingetreten. Der Probe fügt man dann 0,5 *cc* Chloroform hinzu und schüttelt lang und tüchtig durch. Nach einigen Minuten setzt sich das Chloroform zu Boden und es ist dann entweder rosa gefärbt oder farblos. Die farbige Probe enthält noch ungebundenes Jod, die farblose kann übertitrirt sein.

Ist das Chloroform noch gefärbt, so stellt man vier neue Proben an und setzt zu den einzelnen Proben ausser 6 Tropfen der concentrirteren Lösung noch 2, 4, 6 und 8 Tropfen der auf das Zehnfache verdünnten. Nach starkem Schütteln ergibt sich dann, in welchem Probirglas das Chloroform sich farblos abzusetzen beginnt. Es sei dasjenige mit 4 Tropfen. Nun führt man eine letzte Probe mit 6 Tropfen der stärkeren und 3 Tropfen der verdünnteren Lösung aus. Wenn dann das Chloroform noch gefärbt ist, so sind zur Vollendung der Reaction 6,35 Tropfen (der concentrirteren Lösung) erforderlich gewesen, ist es aber farblos, so beträgt der wahre Werth 6,25 Tropfen.

Hat man bei der ersten Probenreihe mit 6 Tropfen der concentrirteren Lösung das Chloroform farblos erhalten, so kann man, wie bereits bemerkt, übertitrirt haben. Man unternimmt dann eine neue Reihe mit nur 5 Tropfen der concentrirteren Lösung und ermittelt die erforderliche Anzahl Tropfen der schwächeren Lösung wie eben beschrieben.

Die Berechnung der Concentration der Chlorkalklösung gestaltet sich einfach. Von einer 1 procentigen Chlorkalklösung wären 8,554 Tropfen verbraucht worden. Der Versuch habe aber nur 4,55 Tropfen ergeben, die untersuchte Lösung ist also in diesem Verhältniss zu concentrirt, und der Gehalt der untersuchten Lösung an activem Chlor beträgt 8,554 : 4,55 = 1,88 %. Um die Concentration einer Chlorkalklösung in Procenten zu

finden, hat man also 8,554 durch die Anzahl der verbrauchten Tropfen zu dividiren.

Wollte man aus einer Lösung mit 1,88 % activem Chlor eine 1 procentige machen, so hätte man 100 *cc* derselben mit Wasser auf 188 *cc* zu ergänzen.

In ganz derselben Weise berechnet man die Concentration einer Lösung, welche sich als zu verdünnt erweist; man hat dann auch 8,554 durch die Anzahl der Tropfen zu dividiren, welche man bis zum Eintritt der Endreaction mit dem Jodkalium gebraucht hat. Waren das in einem Falle 9,4, so beträgt der Gehalt der Lösung an activem Chlor 8,544 : 9,4 = 0,91 %.

Hypochloritlösungen zersetzen sich bekanntlich beim Aufbewahren unter Verlust an activem Chlor; man muss daher die Concentration einer fertig gestellten Lösung öfter auf's Neue bestimmen und darf sich nicht auf die alte Titerstellung verlassen. Man beginnt damit, dass man ermittelt, ob man von der Lösung mehr Tropfen zur Zersetzung des Jodkaliums braucht, als dem ursprünglichen Gehalt der Lösung an Chlor entspricht. Ist das nicht der Fall, so ist die Lösung noch brauchbar. Reicht diese Anzahl Tropfen aber nicht aus, um das Chloroform farblos zu erhalten, so muss man eine genaue Bestimmung vornehmen, wie mit einer frisch bereiteten Chlorkalklösung.

Wie den Gehalt einer Chlorkalklösung an Chlor mit einer Jodkaliumlösung kann man umgekehrt auch den Gehalt einer Jodkaliumlösung an Jod bestimmen oder controliren, sobald man über eine Chlorkalklösung von sicher bekanntem Titer verfügt. Wie man dabei zu verfahren hat, bedarf nach dem Vorhergehenden weiter keiner Beschreibung; nur hat man dafür zu sorgen, dass die Jodkaliumlösung annähernd die Concentration hat, wie die zur Bestimmung des Chlors dienende (0,1 %).

Bei der Berechnung ist hier die Tropfenzahl (mit ihren Zehnteln) mit 1,169 zu multipliciren, um gleich den Procent-Gehalt an Jodkalium zu finden, wenn 5 *cc* der zu untersuchenden Jodkaliumlösung in Arbeit genommen waren.

Endlich ist noch zu bemerken, dass das beschriebene Verfahren in gewöhnlicher Weise mit Hülfe einer Thiosulfatlösung geprüft wurde, wobei sich eine vollkommene Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ergeben hat.

St. Petersburg, 18. August 1899.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Schweizerisches Lebensmittelbuch[1]. Unter diesem Titel hat der Verein Schweizer analytischer Chemiker ein Buch herausgegeben, das er im Auftrag des Schweizer Departements des Innern bearbeitete. Dasselbe enthält Methoden zur Untersuchung und Normen für die Beurtheilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Es soll zu den Grundlagen des Schweizer Lebensmittelgesetzes gehören, dessen Berathung in den eidgenössischen Räthen nahe bevorsteht. Das Buch behandelt in präciser Fassung das ganze Gebiet mit grosser Vollständigkeit und unter sorgfältiger Berücksichtigung auch der neuesten Litteratur. Es ist auch dem ausserhalb der Schweiz thätigen Nahrungsmittelchemiker zur Kenntnissnahme dringend zu empfehlen.

Zum Nachweis künstlicher Färbung des Kaffees[2] bringt G. Morpurgo[3] 500 *g* Kaffeebohnen in einen Kolben, übergiesst sie mit reinem Petroläther und erwärmt das Ganze durch Eintauchen des Kolbens in etwa 50° warmes Wasser. Man schüttelt wiederholt giesst nach einer halben Stunde den trüben Petroläther in einen hohen Glascylinder und lässt absitzen. Wenn sich der Petroläther geklärt hat, giesst man ihn von dem Bodensatz ab, schüttelt nunmehr die Kaffeebohnen in gleicher Weise wie vorhin nochmals mit Petroläther und bringt die neue Petroläthermenge zum Sedimentiren in denselben Cylinder wie die erste. Eventuell wird die Schüttelung noch ein drittes Mal wiederholt. Die vereinigten Sedimente enthalten den grössten Theil des Farbstoffs. Indigo und Theerfarblacke können daraus mit Alkohol ausgezogen werden. Danach behandelt man den Rückstand mit Chloroform. Mineralfarben (Bleichromat, Talk etc.) sinken darin

---

1) VIII u. 224 S. Bern 1899.
2) Vergl. auch diese Zeitschrift **36**, 249.
3) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene etc. **12**, 69.

zu Boden, während Kaffeebohnen, Gewebstheile, Kohle etc. obenauf schwimmen.

Die sogenannte Ligninreaction des Holzes. Die Farbenreactionen, welche an verholzten Zellmembranen mit verschiedenen Reagentien erhalten werden, lassen sich auf keine der bisher aus Holz dargestellten Substanzen mit Sicherheit beziehen. Fr. Czapek[1]) versuchte diese Lücke auszufüllen und stellt bei der Gelegenheit, unter vollständiger Angabe der Litteratur, alles bisher über die Ligninreactionen Bekannte zusammen. Ich gebe zunächst das Verzeichniss der einzelnen Farbenreactionen wieder.

Die Holzsubstanz färbt sich mit der wässerigen oder alkoholischen Lösung vieler Phenole bei Gegenwart concentrirter Salzsäure intensiv, und zwar mit

Phenol: blaugrün,
Phloroglucin: violettroth,
Resorcin: violett,
Orcin: rothviolett,
Brenzcatechin: grünlichblau,
Pyrogallol: blaugrün,
Guajakol: gelbgrün,
Kresol: grünlich,
α-Naphtol: grünlich,
Thymol: grün,
Anisol: grünlichgelb,
Anethol: grünlichgelb,
Indol: kirschroth,
Skatol: kirschroth,
Carbazol: kirschroth,
Pyrrol: roth.

Zusatz von Kaliumchlorat verstärkt diese Reactionen öfters.

Eine zweite Reihe von Ligninreactionen bildet die Gelbfärbung mit einer Anzahl aromatischer Amine in neutraler oder angesäuerter Lösung. Von solchen Substanzen sind zu nennen die Salze von Anilin, Paratoluidin, Xylidin, Metaphenylendiamin, Dimethylparaphenylendiamin (Rothfärbung), α- und β-Naphtylamin u. s. w. Auch Thallinsulfat gibt Gelbfärbung.

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 27, 141.

Diese Reactionen wurden wiederholt der Gegenwart von Aldehyden im Holz zugesprochen, insbesondere wurde das Vanillin als deren Träger bezeichnet [1]), ohne dass jedoch ausreichende Beweise hierfür beigebracht wurden. Speciell die rothe Phloroglucinreaction kann noch mit zahlreichen anderen Verbindungen als Aldehyden erhalten werden, so mit Phenolen (Eugenol, Safrol, Anethol), Alkoholen (Styron, Coniferylalkohol, Syringenin), Aldehydalkoholen und Säuren (Kaffeesäure, Ferulasäure). Auch für die gelbe Reaction mit Anilinsulfat gilt ähnliches.

Czapek fand, dass sich der Träger der Reaction isoliren lässt, wenn man Holzfeilspäne mit starker Zinnchlorürlösung einige Minuten auskocht und die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mit Benzol oder Aether ausschüttelt. Kalte gesättigte Natriumbisulfitlösung wirkt ähnlich, jedoch schwächer als kochende Zinnchlorürlösung. Auch durch directes Auskochen des Holzes mit Alkohol, Benzol oder Aether gewinnt man ein Extract, welches die Ligninreactionen mehr oder weniger stark gibt. Der Verfasser stellte die Substanz nach dem Verfahren mit Zinnchlorür dar und beschrieb deren Reactionen auf das Genaueste. Danach gehört sie thatsächlich zu den Aldehyden, ist aber vom Vanillin sicher verschieden. Czapek belegt sie mit dem Namen Hadromal. Eine Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt, doch wurde die Abwesenheit von Stickstoff festgestellt.

Am stärksten von allen Ligninreactionen gibt das Hadromal diejenige mit Phloroglucin und Salzsäure. Ein eingetrocknetes Gemisch einer alkoholischen Hadromallösung und einer alkoholischen Phloroglucinlösung ist ein äusserst empfindliches Reagens auf Salzsäuredämpfe und könnte zu analytischen Zwecken verwendet werden.

Nachweis fremder Farbstoffe in der Milch. Nach J. Froidevaux [2]) färben Orlean und Orange III Poirrier die Milch fleischfarbig, Safran hellorange, Möhre orange und Curcuma hellgrünlichgelb. Letzteren Zusatz erkennt man am Farbenumschlag in Braun auf Zusatz von Ammoniak. Zusatz von $^1/_{20}$ Volumen Salzsäure vertieft den Farbenton bei Gegenwart von Pflanzenfarbstoffen und ruft bei Anwesenheit von Orange III eine hellrosa Färbung hervor. Coagulirt man das Caseïn durch 15stündige Behandlung mit Lab bei 25

1) M. Singer. Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften. Math.-naturw. Classe **85**, I. 346 (1882).

2) Ann. de chim. analyt. **3**, 110; durch Analyst **23**, 229.

bis 30 ° C, so ist die Färbung der abgeschiedenen Farblacke viel deutlicher als diejenige der Milch, ausgenommen bei Orange III.

Legt man weisses Filtrirpapier 4 Tage in die Molken, so färbt es sich bei Gegenwart von Safran und Curcuma gelblich. Behandelt man die Milch mit einem gleichen Volumen von Adam's Reagens (bestehend aus 883 *cc* Alkohol von 90 % und 30 *cc* Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,925, die mit Wasser auf 1 l ergänzt und mit 1 l Aether vermischt wurden) und hebt die ätherische Fettschicht ab, so kann man in der verbleibenden Flüssigkeit gleichfalls Filtrirpapier durch viertägiges Einlegen ausfärben. Bei Anwesenheit von Safran färbt es sich gelb und wird dann beim Betupfen mit 2 procentiger Schwefelsäure orange. Orlean färbt das Papier orange bis roth, beim Betupfen mit 2 procentiger Schwefelsäure wird es hell rosa, mit concentrirter Schwefelsäure blau.

Zum Nachweis von Orlean in der Milch werden nach A. Leys[1]) 50 *cc* mit dem doppelten Volumen einer Lösung von 2400 *cc* Alkohol, 3200 *cc* Aether, 200 *cc* Wasser und 80 *cc* Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,92 im Scheidetrichter geschüttelt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, deren untere Caseïn und Farbstoff enthält. Nach 20 Minuten lässt man diese in einen zweiten Scheidetrichter ablaufen und fügt das halbe Volumen 10 procentiger Natriumsulfatlösung allmählich hinzu, ohne zu schütteln. Nachdem sich das Caseïn zu Klumpen geballt hat und an die Oberfläche gestiegen ist, lässt man die Flüssigkeit durch ein Metallgewebe in vier Probirröhrchen laufen, die man zu $^2/_3$ damit füllt und dann voll Amylalkohol giesst. Die Röhrchen werden darauf in kaltes Wasser gestellt und dieses erwärmt. Haben die Röhrchen eine Temperatur von 80 ° angenommen, so hat sich der Amylalkohol abgeschieden. Er wird nun abgegossen und verdampft. Den übrig bleibenden dunkelgelben Rückstand löst man in Wasser, das Ammoniak und etwas Alkohol enthält, und verdampft die Lösung mit einem Streifen gebleichten Baumwollstoffes bis fast zur Trockne. Die Baumwolle ist gelb gefärbt und wird beim Eintauchen in schwache Citronensäurelösung rosa, wenn Orlean zugegen war. Ungefärbte Milch verleiht zwar unter gleichen Bedingungen der Baumwolle auch eine gelbe Farbe; diese geht jedoch im Citronensäurebade nicht in rosa über.

---

[1]) Journal pharm. chim. [6], **7**, 286; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **1**, 651.

Nachweis der Citronensäure. Nach G. Denigès[1]) gibt Citronensäure nach vorheriger Oxydation mit Kaliumpermanganat einen Niederschlag mit Mercurisulfat. Letzteres Reagens wird dargestellt aus 5 *g* Quecksilberoxyd, 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure und 100 *cc* Wasser. Freie oder gebundene Citronensäure in wässriger Lösung wird nachgewiesen indem man 5 *cc* der 1—2 % Citronensäure enthaltenden Lösung mit 1 *cc* Mercurisulfatlösung zum Kochen erhitzt und nach Entfernung von der Flamme mit 5 bis 6 Tropfen[2]) einer 2 procentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird entfärbt und gibt noch bei Gegenwart von 0,5 *mg* Citronensäure einen weissen Niederschlag. Pflanzensäfte sind vorher mit Wasser zu verdünnen. — Sind grosse Mengen Weinsteinsäure neben Citronensäure vorhanden, so erhitzt man 5 *cc* der Flüssigkeit mit 1 *cc* der Permanganatlösung bis die Mischung braun geworden und einige Gasblasen entwickelt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, fügt man 1 *cc* Mercurisulfatlösung hinzu und kocht nochmals auf.

Will man Wein prüfen, so schüttelt man 10 *cc* desselben mit 1 bis 1,5 *g* Bleisuperoxyd und versetzt mit 2 *cc* Mercurisulfatlösung. Man filtrirt, erhitzt 5 bis 6 *cc* des Filtrates zum Sieden und fügt dann tropfenweise (bis zu 10 Tropfen) Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist. Bei dieser Behandlung geben normale Weine nur eine minimale schleierartige Trübung in Folge der Gegenwart von Spuren Citronensäure (0,005 bis 0,006 *g* in 100 *cc*), die in dieser Menge zu den nie fehlenden Bestandtheilen gehören soll. Bei Gegenwart von 0,01 *g* in 100 *cc* tritt ausgesprochene Trübung ein; bei mehr als 0,04 *g* entsteht ein flockiger Niederschlag.

Von Milch[3]) verwendet man 10 *cc*, schüttelt sie mit 2 *cc* einer 5 procentigen Lösung von Natriummetaphosphat und filtrirt. 5 bis 6 *cc*

---

1) Revue chim. analyt. appl [7], **6**, 110; durch Analyst **23**, 161.

2) Bei sehr verdünnten Lösungen nur mit einem Tropfen.

3) Citronensäure ist nach den Untersuchungen von Th. Henkel (Landwirtschaftl. Versuchsstationen **39**, 143) und A. Scheibe (ebendaselbst **39**, 153) ein normaler Bestandtheil nicht nur der Kuhmilch, sondern auch der Frauenmilch und der Ziegenmilch. Kuhmilch enthält 0,17 bis 0,20%, Ziegenmilch 0,10 bis 0,15%, Frauenmilch 0,05 bis 0,06%. In der Stutenmilch fand L. Vaudin (Annales de l'Institut Pasteur **8**, 502) 0,06 bis 0,08% Citronensäure. Die quantitative Bestimmung der Citronensäure nahm Scheibe derart vor, dass er das zum Syrup eingedickte Milchserum mit Aether-Alkohol auszog und aus der alkoholischen Lösung der extrahirten Substanzen die Citronensäure mit Ammoniak als neutrales Ammonsalz vollständig ausfällte. Der Niederschlag wurde in schwefelsaurer Lösung mit überschüssiger Kaliumbichromatlösung oxydirt, und der Ueberschuss des Oxydationsmittels zurückgemessen, etwa in der Weise wie Hehner (diese Zeitschrift **27**, 518 (1888) bei der Bestimmung von Glycerin verfährt. Citronensäure verbrennt hierbei vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser.

des Filtrates, dessen erste Tropfen zu entfernen sind, werden aufgekocht und tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung versetzt. Bei Kuhmilch erhält man nach Zusatz von 4 bis 5 Tropfen eine weisse Trübung, nach 8 bis 10 Tropfen einen flockigen weissen Niederschlag. Zugleich tritt Gelbfärbung ein, die durch Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden kann.

Essigsäure, Weinsäure und andere Säuren, Glycerin, Gummi etc. stören die Reaction nicht; grössere Mengen von Chloriden, Jodiden, Bromiden müssen dagegen mit Silbersulfat entfernt werden. Bei Gegenwart von Oxalsäure muss man erst in essigsaurer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Permanganat oxydiren und darauf diesen Ueberschuss mit Wasserstoffsuperoxyd zerstören, ehe man die Probe anstellt.

W. Möslinger[1]) beschreibt folgendes Verfahren zum Nachweis der Citronensäure im Wein. 50 *cc* Wein werden auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Der Rückstand wird unter ständigem Rühren, anfangs tropfenweise, später in dünnem Strahle, mit 95 procentigem Alkohol versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr erfolgt, was bei Verbrauch von 70 bis 80 *cc* Alkohol erreicht ist. Die filtrirte Lösung wird eingedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und im Stehcylinder mit Wasser auf 10 *cc* gebracht. Ein Theil dieses Rückstandes, zum Beispiel 5 *cc*, wird mit $^1/_{10}$ seines Volumens Eisessig versetzt, und dieser Flüssigkeit tropfenweise eine gesättigte Lösung von Bleiacetat hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht eine Fällung, die sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder abscheidet. Bei Abwesenheit von Citronensäure entsteht keine Fällung oder nur eine leichte Trübung, die sich beim Erwärmen nicht verringert. Um sich hiervon unabhängig zu machen, filtrirt man die Flüssigkeit nach Anstellung der Reaction noch siedend heiss und beobachtet das Entstehen der Fällung im klaren Filtrate bei oder nach dem Erkalten. Die Reaction lässt mit Sicherheit noch 0,01 *g* Citronensäure erkennen. Vorbedingung ist natürlich, dass keine freie Weinsteinsäure in die alkoholische Lösung gelangt. Da man deren Vorhandensein und Menge jedoch gelegentlich der Analyse des Weines feststellt, so kann man dieselbe vor dem Eindampfen des Weines durch Zusatz einer berechneten Menge von Normalkalilauge in

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 105.

Weinstein überführen. Möslinger glaubt, dass sich auf dieser Grundlage auch eine quantitative Methode ausarbeiten lassen wird.

Ueber Fruchtsäfte und Limonaden liegt eine Arbeit von E. von Raumer[1]) vor. Zu einer endgiltigen Lösung der Frage nach der Beurtheilung derartiger Fabrikate haben diese Mittheilungen noch nicht geführt; ich begnüge mich daher mit der Aufzählung der Bestandtheile, die bei einer etwaigen Untersuchung zu berücksichtigen wären. Das sind: Invertzucker, Rohrzucker, Stärkezucker, Stärkesyrup, Glycerin, Saccharin, Farbstoffe, künstliche Bouquetstoffe, Ester, Alkohol, Weinsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Salicylsäure.

Auch R. Hefelmann[2]) erörterte die Beurtheilung der Fruchtsäfte und Fruchtsyrupe des Handels. Letztere werden jetzt meist in besonderen Fabriken hergestellt, indem man »Fruchtrohsäfte« mit Zucker einkocht. Die verwendeten Rohsäfte werden zur Conservirung mit Weingeist versetzt, so dass sie 15 Volumprocente Alkohol enthalten. In Folge dessen enthält auch der fertige Syrup noch 2 bis 2,5 Volumprocente Alkohol. Nach Hefelmann ist hiergegen nichts einzuwenden, so lange es sich nicht um officinelle Waare handelt.

Um an Alkohol zu sparen, wird den Rohsäften auch Salicylsäure zugesetzt, 50 *g* pro Hektoliter genügen, um 7 bis 8 Volumprocente Alkohol zu ersparen. Setzt man 0,025 % Salicylsäure als zulässige obere Grenze im fertigen Syrup und fordert vom Händler Declaration des Zusatzes, so soll nach des Verfassers Vorschlag nichts einzuwenden sein.

Um Salicylsäure nachzuweisen, bevorzugt der Verfasser in Uebereinstimmung mit H. Kolbe und mit Fr. Freyer[3]) die Destillation mit Wasserdämpfen an Stelle der üblichen Ausschüttelungsverfahren. Das Destillationsverfahren, das auch für Wein, Bier etc. empfohlen wird, lässt sich mit der Alkoholbestimmung verbinden und liefert vor allem keine störenden Begleitstoffe, wie Tannin. 100 *cc* Fruchtsaft (Wein oder Bier) werden mit verdünnter Kalilauge neutralisirt. Man destillirt hiervon 75 *cc* ab und bestimmt im Destillat den Alkohol pyknometrisch. Dann fügt man einige Bimssteinstücke und 2 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder 30 procentige Phosphorsäure hinzu und destillirt

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 462.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 171.

[3]) Chemiker-Zeitung **20**, 821.

weitere 10 *cc* in ein Messglas ab. Bei Gegenwart von Salicylsäure — noch bei 0,5 *mg* in 100 *cc* Fruchtsaft — erhält man mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine klare, rein violette Lösung. Es spielt keine Rolle, dass nicht alle vorhandene Salicylsäure mit den Wasserdämpfen übergeht.

Fällt die Eisenchloridreaction des Destillates nur schwach aus, so ist es unbedingt erforderlich, nach weiterem Zusatz von je 10 *cc* Wasser und zweimaligem Abdestilliren von je 10 *cc* die vereinigten Destillate mit Aether auszuschütteln und im Verdunstungsrückstand des Aethers die krystallisirte Salicylsäure in Substanz zu beobachten. Anderenfalls kann man durch die Gegenwart einer Substanz getäuscht werden, welche den zerquetschten Himbeerkernen entstammt und die Violettfärbung hervorruft, aber dennoch keine Salicylsäure ist. Dieses Verhalten erinnert an ältere Beobachtungen von Medicus[1]).

Bei Herstellung von Brauselimonaden aus Himbeersyrup schlägt die natürliche Farbe des letzteren in Folge der Alkalinität des Mineralwassers oder Sodawassers um. Deshalb werden die hierzu bestimmten Säfte mit 5 bis 10 % des farbkräftigeren Kirschsaftes geschönt oder mit Theerfarbstoffen aufgefärbt. Es erscheint wünschenswerth, dass solche Producte als »Syrup für Brauselimonaden« declarirt werden.

Zur Aromatisirung von Brauselimonaden dienen neuerdings auch sogenannte Fruchtessenzen. Dieselben führen u. A. auch den Namen Himbeerbasis etc. und sind Präparate aus natürlichen Früchten, durch Alkohol haltbar gemacht. Sie werden lediglich aus derjenigen Frucht bereitet, deren Namen sie tragen und stehen im ausgesprochenen Gegensatz zu den Fruchtäthern, die vollkommene Kunstproducte sind. Letztere sind zur Herstellung von Brauselimonaden durchaus ungeeignet werden dagegen in der Bonbonfabrikation mit Vortheil gebraucht. Werden die aus Fruchtessenz, Rohrzucker, Weinsäure und unschädlichen Farbstoffen bereiteten Producte als »künstliche Fruchtsyrupe« in den Handel gebracht, so liegt kein Grund zur Beanstandung vor.

Einer generellen Ausschliessung des technisch reinen Stärkezuckers und Invertzuckers möchte der Verfasser nicht das Wort reden, jedoch eine Declaration dieser Zuckerarten befürworten oder Producte, welche dieselben enthalten, unter die Kunstfruchtsyrupe ein-

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 398.

gereiht wissen. Auch Saccharin erscheint ihm in »künstlichen« Fruchtsyrupen als zulässig.[1])

A. Bornträger[2]) analysirte selbst gepressten Citronensaft um die Merkmale festzustellen, durch welche sich echter Saft von Kunstproducten unterscheiden lässt. Der Saft reifer, sowie unreifer Früchte enthielt in 100 *cc* 7,25 *g*, beziehungsweise 7,70 *g* freie Citronensäure. Gebundene Citronensäure war nicht vorhanden, denn die Bestimmung der gesammten Citronensäure nach R. Warington[3]) und B. J. Grosjean[4]) ergab dasselbe Resultat wie die acidimetrische Bestimmung der freien Säuren des Saftes. Weinsäure fehlte, während Kunstproducte solche in erheblicher Menge enthielten[5]). Die Gesammtasche betrug 0,384, beziehungsweise 0,486 *g* in 100 *cc*; Kunstproducte waren im Verhältniss zur Acidität aschenärmer.

Das Gesammtextract war 8,87, beziehungsweise 9,30 *g*, der Extractrest nach Abzug der Citronensäure und des Zuckers (Saccharose und reducirender Zucker) 0,68, beziehungsweise 0,61 *g* in 100 *cc*. Der echte Saft dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Zwei Kunstproducte enthielten viel unreinen Stärkezucker, sie drehten in Folge dessen nach rechts und besassen wegen ihres Dextringehaltes einen hohen Extractrest.

Aehnliche Wahrnehmungen machten Dunbar und K. Farnsteiner[6]) an künstlichen Citronensäften. Sehr alte Citronensaftproben waren braun und besassen harzigen Geruch und Geschmack. Die Substanz, welche diese Eigenschaften bedingte, liess sich mit Aether ausschütteln und zeigte alle charakteristischen Eigenschaften verharzter ätherischer Oele. Vermuthlich waren bei Herstellung der betreffenden Säfte die Schalen mit gepresst worden. Nur aus Fruchtfleisch (ohne

---

[1]) Seitdem wurde im § 3, Nr. 1 des deutschen Gesetzes, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898 verboten, künstliche Süssstoffe bei der gewerbsmässigen Herstellung von Bier, Wein oder weinähnlichen Getränken, von Fruchtsäften, Conserven und Liqueuren, sowie von Zucker- und Stärkesyrupen zu verwenden.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **1**, 225.

[3]) Journ. chem. soc. **28**, 904, (1875).

[4]) Ebendaselbst **44**, 331 (1883).

[5]) Ueber die Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure vergl. diese Zeitschrift **37**, 477.

[6]) Berichte des hygienischen Instituts über die Nahrungsmittelcontrole in Hamburg **1**, 75; **2**, 40.

Schalen) gepresster Saft zeigte dieses Braunwerden nicht. Wie die Verfasser weiter mittheilen, soll der an Bord von Kauffahrteischiffen mitzuführende Citronensaft durch Auspressen aus von den Schalen befreiten Früchten gewonnen und mit Alkohol conservirt sein. Der alkoholhaltige Saft muss mindestens ein specifisches Gewicht von 1,0155 besitzen und mindestens 5,95 *g* Alkohol und 5,0 *g* freie Säuren (berechnet als Citronensäure) in 100 *cc* enthalten.

In zwei aus öffentlichen Trinkhallen stammenden Proben Himbeersaft fanden die Verfasser in Folge von Aufbewahrung in Zinkbehältern 0,310, beziehungsweise 0,445 *g* Zink im Liter. Die Zinkgefässe wurden durch emaillirte Gefässe ersetzt.

Bestimmung kleiner Mengen Zink in organischen Substanzen, insbesondere in Aepfelschnitten. K. B. Lehmann[1]) arbeitete ein Verfahren der Zinkbestimmung in Secreten und Organen aus. Von Harn werden 50 bis 100 *cc* mit 10 *cc* zinkfreier Salpetersäure eingedampft und schliesslich verbrannt, was unter Aufschäumen, ja unter Feuererscheinung vor sich gehen kann. Der gelb oder braun gefärbte Rückstand wird nach dem Abkühlen mit etwas Salpetersäure befeuchtet und die Erhitzung wiederholt, bis die Asche schneeweiss ist Die letztere wird in Salzsäure gelöst. Von Muskeln, Leber etc. werden 50 *g* gehackte Substanz — entweder nach vorherigem Trocknen oder gleich feucht — in einer Porzellanschale unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf einem Asbestteller verkohlt, bis der Glanzruss weggebrannt ist. Die zerriebene Kohle wird mit Soda und Salpeter gemischt und in einer kleinen Schale von Berliner Porzellan geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Salpetersäure gelöst, etwaige unlösliche Kohletheilchen ein zweites Mal geschmolzen und die salpetersaure Lösung der Schmelze mit der ersten Portion vereinigt.

Aus den salpetersauren Auszügen wird das Kupfer »in kräftig salzsaurer Lösung« mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Im Filtrat vom Schwefelkupfer ist nun Zink von Eisen, Thonerde und Kieselsäure (letztere aus den Schmelzgefässen) zu trennen. Die Verfahren mit Rhodanammonium und Schwefelwasserstoff oder mit essigsaurem Natron bewährten sich nicht; doch wurden auf folgendem Wege gute Resultate erhalten. Die »salpetersaure Lösung« wurde mit Ammoniak übersättigt, gekocht und filtrirt. Das Filtrat enthält die Hauptmenge des Zinks.

---

1) Archiv f. Hygiene **28**, 291.

Auskochungen des Filterrückstandes mit Ammoniak lieferten weitere Zinkmengen; auch mit schwacher Essigsäure wurde meist nochmals ausgekocht. Schliesslich wurde der Rückstand von diesen Auskochungen in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und filtrirt, und dieses Lösen und Fällen so oft wiederholt, bis das letzte Filtrat mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag mehr gab.

»Die Fällung des Zinks in den salpetersauren Lösungen geschah unter Alkalisirung der Lösung mit Ammoniak, schwachem Ansäuern mit Essigsäure und unter Zusatz überschüssigen festen Chlorammoniums«[1]) mit Schwefelwasserstoff in der Wärme. Den Niederschlag, der durch Eisenspuren schwach grau gefärbt ist, lässt man 24 Stunden bei 30 bis 40° absitzen, filtrirt ihn über ein doppeltes Filter und wäscht ihn etwas mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Die Filtrate sind zur Controle nochmals mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

Da es sich hier um die Bestimmung von Zinkmengen von 0,1 bis 2 *mg* handelt, so muss man auf gewichtsanalytische Bestimmung verzichten. Dagegen ist die volumetrische Methode von C. Fahlberg[2]) brauchbar. Ferrocyankalium wird in saurer Lösung zur Zinklösung zugetröpfelt, wobei weisses Ferrocyanzink ausfällt. Die Ferrocyankaliumlösung (circa 47 *g* auf 1 l) wird auf chemisch reines Zink gestellt, so dass 1 *cc* = 10 *mg* Zink ist. Dann wird sie 100fach verdünnt, so dass also 1 *cc* = 0,1 *mg* Zink entspricht.

Die zu titrirende Lösung darf, wenn sie Spuren von Eisen enthält, nur minimal sauer sein. Man löst den Schwefelzink-Niederschlag in verdünnter heisser Salzsäure, kocht den Schwefelwasserstoff weg, filtrirt vom Schwefel ab, neutralisirt mit Ammoniak, von dem man einen kleinen Ueberschuss zusetzt und säuert mit Salzsäure eben an. In allen Versuchen wird diese zur Titration bestimmte Flüssigkeit auf 25 *cc* gebracht. Chlorammoniumgehalt und Ammonnitratgehalt stören nicht. Als Endpunkt gilt der Moment, wo ein grosser Tropfen der Flüssigkeit durch einen sehr kleinen Tropfen Uranlösung schwach braunrosa gefärbt wird (Tüpfelprobe). Die Ferrocyankaliumlösung muss frisch bereitet oder darf höchstens kurze Zeit im Dunkeln aufbewahrt

---

[1]) Hier liegt eine Unklarheit vor. Nach der beschriebenen Methode gewinnt man das Zink in ammoniakalischer Lösung, nicht in salpetersaurer. Man kann also direct mit Essigsäure ansäuern u. s. w. L. G.

[2]) Diese Zeitschrift **13**, 379 (1874).

sein; auch muss sie fast farblos sein. Man muss sie langsam und unter stetem Umrühren zufliessen lassen.

Ist mehr als 1 *mg* Zink vorhanden, so gibt die Methode genaue Resultate; bei geringeren Zinkmengen findet man zu hohe Werthe. Der Verfasser stellte für diese geringen Mengen folgende Correctur-Tabelle empirisch fest;

Gefunden	Wirklich vorhanden
0,15 *mg*	0
0,25 «	0,1 *mg*
0,35 «	0,2 «
0,40 «	0,3 «
0,50 «	0,4 «
0,55 «	0,5 «
1,05 «	1,0 «

Der Verfasser beschreibt einen Fütterungsversuch mit einem Hunde, dem in 335 Tagen 155,6 *g* Zink in Form von Zinkcarbonat verabreicht wurden. Wegen der näheren Ergebnisse dieses Versuches verweise ich auf das Original. Sie führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass die acute Gesundheitsschädlichkeit des Zinks jedenfalls nicht grösser, wahrscheinlich noch geringer, als die des Kupfers ist, und dass sogenannte acute Zinkvergiftungen des Haushalts, das heisst Intoxicationen durch einmaligen Genuss von Nahrungsmitteln, die eine kleine Zinkmenge enthalten, höchst wahrscheinlich Ptomatin-, beziehungsweise andere Vergiftungen, aber keine Metallvergiftungen sind. Da man aber thunlichst alles vom Körper fern halten sollte, was ihm auch nur unter Umständen (bei grossen Schwächezuständen, grosser Idiosynkrasie, höherem Alter etc.) schaden könnte, ohne ihm je nützlich zu sein, so spricht sich der Verfasser dennoch gegen eine Duldung des Zinkgehaltes der amerikanischen Aepfelschnitte aus.

Zur Bestimmung des Zinkgehaltes in Aepfelschnitten[1]) zerkleinert L. Janke[2]) 50 bis 100 *g* derselben und trocknet sie 3 Stunden bei 125°. Das Material färbt sich hierbei dunkelbraun und lässt sich dann leicht pulverisiren. Das Pulver mischt man in einer Platinschale mit 25 *cc* Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,31 und 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure; dann verascht man bei kaum beginnender Rothgluth, wobei man die

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 104 (1896).

2) Chemiker-Zeitung **20**, 800.

Platinschale bedeckt hält. Nach 4 Stunden hat man eine meistens neutrale Asche erhalten, die man mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampft. Man löst den Rückstand in Wasser, filtrirt, neutralisirt genau mit Natriumcarbonat und fällt mit Natriumacetat und Essigsäure die alkalischen Erden, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure aus. Im Filtrat fällt man das Zink mit Schwefelwasserstoff; den Niederschlag löst man noch einmal auf und wiederholt die Fällung.

P. Kulisch[1]) verkohlt vorsichtig, laugt die Kohle mit verdünnter Salpetersäure aus, verascht den ausgelaugten Rückstand vollständig und löst ihn in verdünnter Salpetersäure.[2]) In den vereinigten salpetersauren Lösungen bestimmt man das Zink nach bekannten Methoden. Nach Kulisch enthält jetzt auch das deutsche Dörrobst Zink, weil man nunmehr auch bei uns die Horden der Dörrapparate mit verzinktem Drahtnetz überspannt. Er fand in je zwei Proben deutscher Aepfelscheiben 0,021 und 0,031 %, Aepfelstücken 0,023 und 0,027 %, Birnschnitzen 0,020 und 0,026 % Zink. Für die Beurtheilung ist zu berücksichtigen, dass 25 bis 30 *g* Ringäpfel schon eine reichliche Menge Compot geben, die absolute Zinkmenge, die genossen wird, also sehr klein ist.

C. Amthor und J. Zink[3]) haben in 16 Proben amerikanischer Aepfelschnitte 0,0008 bis 0,0438 % Zink gefunden. A. Reissmann[4]) fand in amerikanischen Aepfelschnitten 0,0114 bis 0,074 % Zink; eine Probe war auch manganhaltig.

P. Söltsien[5]) äschert etwa 30 *g* Aepfel in einer bauchigen Platinröhre im Sauerstoffstrom ein. Die flüchtigen Verbrennungsproducte werden durch ein gekühltes Kölbchen aus böhmischem Glase geleitet, in welchem sich verdünnte Salpetersäure befindet. Nach Beendigung der Verbrennung wird der Inhalt des Kölbchens in eine Platinschale gebracht, grösstentheils abgedampft, mit Ammoniak übersättigt, zur Trockne gebracht und geglüht. Der Rückstand wird mit verdünnter

---

1) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1898, S. 1015.

2) L. Legler, Chemiker-Zeitung **19**, 1763, begnügte sich damit die Kohle mit Salzsäure auszukochen; B. C. Niederstadt, Pharmaceutische Centralhalle **36**, 565, kochte die Kohle mit Salzsäure und Kaliumchlorat aus.

3) Pharmaceutische Centralhalle **33**, 456.

4) Pharmaceutische Centralhalle **37**, 248.

5) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 103.

Salzsäure aufgenommen. Auch das Platinrohr spült man gut mit Salzsäure aus und bestimmt in den vereinigten salzsauren Lösungen das Zink.

Die künstliche Verdauung wird gewöhnlich mit Magensaft vorgenommen, dem man als Conservirungsmittel jetzt meist etwas Thymol zusetzt[1]). K. Wedemeyer[2]) fand, dass dieser Zusatz eine deutliche, wenn auch geringe, verdauungshemmende Wirkung ausübt. Ebenso, jedoch noch weniger augenfällig verhielten sich andere Conservirungsmittel, wie Chloroform, Formaldehyd und Toluol. Die besten Verdauungswirkungen gab immer der reine, nach Stutzer's Vorschrift bereitete Magensaft ohne jeden Zusatz. Ein solches Präparat trübt sich zwar binnen Monatsfrist, bildet starken Bodensatz und wird übelriechend. Filtrirt man es aber vor dem Gebrauch, so gibt es auch nach 6 monatlicher Aufbewahrung noch die besten Resultate in Beziehung auf peptische Wirkung. Eben so günstige Ergebnisse wurden aber mit käuflichem Pepsin erhalten. Es kann also bei der Bestimmung der Verdaulichkeit stickstoffhaltiger Futtermittel der Magensaft unbedenklich durch eine Lösung des käuflichen Pepsins ersetzt werden, sofern letzteres den Anforderungen des deutschen Arzneibuches III entspricht. Auf 2 *g* des Futtermittels verwendet man 490 *cc* einer klaren Lösung, welche 1 *g* Pepsin und 10 *cc* 25 procentiger Salzsäure enthalten. Im Uebrigen befolgt man die Arbeitsvorschrift von G. Kühn[3]).

Bestimmung der Albumosen und Peptone. A. Bömer[4]) hat früher vorgeschlagen, zur Fällung der Albumosen Zinksulfat statt des bisher üblichen Ammonsulfates zu verwenden. Er theilt nunmehr gemeinschaftlich mit K. Baumann[5]) ausgeführte nähere Untersuchungen über dieses Verfahren mit. Zunächst ergab sich, dass der bereits in der ersten Mittheilung vorgeschlagene Säurezusatz von 1 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) auf 50 *cc* der mit Zinksulfat zu sättigenden Lösung in der That das vortheilhafteste Verhältniss ergibt. Bei der Prüfung der Frage, ob auch andere Stickstoffverbindungen mit ausgesalzen werden, zeigte es sich, dass es völlig ausgeschlossen ist,

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 729 (1897).

[2]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **51**, 375 (1899).

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 729 (1897).

[4]) Diese Zeitschrift **34**, 380 (1895).

[5]) K. Baumann u. A. Bömer, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **1**, 106. Von den Verfassern eingesandt.

dass Ammoniakstickstoff bei der Analyse der Fleischpräparate in den Zinksulfatniederschlag übergeht. Auch Asparagin wird nicht ausgefällt. Tyrosin wird durch Zinksulfat bei Gegenwart von nur 0,1 *g* in 50 *cc* Lösung nicht ausgesalzen, ebensowenig Kreatin. Leucin wird zwar in geringen Mengen gefällt, dieselben sind jedoch so klein, dass sie bei der Analyse der Fleischpräparate vernachlässigt werden können [1]).

Im Filtrate von der Zinksulfatfällung, das grosse Mengen Zinksulfat enthält, sollen nun Fleischbasen und Peptone durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden. Die Verfasser untersuchten deshalb, ob die Gegenwart von Zinksulfat auf diese Fällung Einfluss hat. Für Kreatin und Kreatinin ergaben sich hierbei keine Unterschiede; beide werden vollständig gefällt, ob Zinksulfat zugegen ist oder nicht. Von Asparagin wird bei Gegenwart grösserer Zinksulfatmengen wesentlich mehr gefällt, als wenn die Lösung kein Zinksulfat enthält. Tyrosin wird bei Anwesenheit von Zinksulfat ebensowenig durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen wie bei Abwesenheit desselben. Leucin wird bei Abwesenheit von Zinksulfat nicht gefällt, bei Gegenwart desselben wurden aus 0,1 *g* Leucin 0,00050 *g* Stickstoff = 5,11 % des angewendeten Leucinstickstoffs gefällt. Da aber Leucin in den Fleischpräparaten nur in geringen Mengen vorkommt, beziehungsweise in den Fleischextracten überhaupt fehlt, so kommt diese Mehrfällung gewöhnlich nicht in Betracht.

Peptone werden weder bei Abwesenheit noch bei Gegenwart von Zinksulfat vollständig gefällt, doch scheint die Fällung im letzten Falle eine etwas vollständigere zu sein.

Der Gang der Analyse von Fleischpräparaten stellt sich hiernach folgendermaassen dar. Die von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreite Lösung, die in 50 *cc* etwa 1 *g* Trockensubstanz enthält, wird in der früher von Bömer beschriebenen Weise mit Zinksulfat ausgesalzen. Im Filtrate von dem erhaltenen Niederschlag werden Peptone (soweit möglich), Fleischbasen und Ammoniak durch Phosphorwolframsäure gefällt. Bei geringem Gehalt der Lösung an Peptonen und Fleischbasen genügen 50 *cc* der Lösung von phosphorwolframsaurem

---

[1]) Im Gegensatz hierzu werden Leucin und Tyrosin durch Ammonsulfat in erheblichen Mengen gefällt, wie schon R. Neumeister, Zeitschrift f. Biologie [N. F.] 8, 347 (1890), angab und die Verfasser bestätigten.

Natron [1]), bei grösserem Gehalt sind 100 *cc* der Lösung erforderlich. Die Fällung erfolgt am besten derart, dass die Lösung des phosphorwolframsauren Natrons zunächst mit dem halben Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) versetzt, und die Fällung mit diesem Reagens bei mässiger Wärme (60 bis 65°) vorgenommen wird. Den Niederschlag lässt man anfangs einige Zeit bei dieser Temperatur und dann 24 Stunden in der Kälte (vor Ammoniakdämpfen geschützt) stehen. Dann filtrirt man durch ein Papierfilter oder Asbestfilter mit der Saugpumpe ab und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) aus. Das Ammoniak wird in einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung durch Destillation mit Magnesia bestimmt.

E. P. Pick[2]) hatte gefunden, dass sich durch fractionirte Sättigung mit Ammonsulfat vier verschiedene Albumosen aus dem käuflichen Witte-Pepton isoliren lassen: die primäre Albumose Kühne's und die drei secundären Albumosen A, B und C. In einer umfangreichen Untersuchung zeigte E. Zunz[3]), dass sich dieselben Fractionen auch durch fractionirte Sättigung sowohl mit Zinksulfat, als auch mit Kaliumacetat erhalten lassen. Dieses Resultat ist in so fern auch für die analytische Chemie von Bedeutung, als es nicht nur einen Beweis für die specifische Natur der Albumosen liefert, sondern vielmehr noch dazu beiträgt, die Anschauung zu befestigen, dass die Substanzen, welche mit Zinksulfat ausgesalzen werden können, in der That mit jenen identisch sind, welche beim Sättigen mit Ammonsulfat ausfallen.

In den Saturationssäften, Dicksäften und Abläufen der Rübenzuckerfabriken wies A. Rümpler[4]) genuine Eiweisskörper, Albumosen und Peptone nach. Für diese Untersuchungen benutzte er ein von dem bisher üblichen abweichendes Verfahren, das er auch zur Analyse von Cibil's Fleischextract und Kemmerich's Fleischpepton verwendete, und das ich im Folgenden wiedergebe. Von dem zu unter-

---

[1]) Dargestellt durch Auflösen von 120 *g* phosphorsaurem Natron und 200 *g* wolframsaurem Natron in Wasser und Auffüllen der Lösung auf 1 Liter. Die allgemein empfohlene Ansäuerung mit Schwefelsäure ist bei Aufbewahren nicht rathsam, weil sich bald Wolframsäure, beziehungsweise Phosphorwolframsäure, in grösseren Mengen ausscheidet.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **24**, 246.

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **27**, 219.

[4]) Die deutsche Zuckerindustrie 1898, No. 1, 8, 47 u. 48. Vom Verfasser eingesandt.

suchenden Saft werden dreimal je 50 *cc* in Erlenmeyerkolben mit einigen Cubikcentimetern Essigsäure angesäuert, mit je 300 *cc* absolutem Alkohol und 100 *cc* Aether vermischt und einige Zeit, nicht unter 24 Stunden, unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Alle Eiweisskörper werden hierbei unlöslich niedergeschlagen. Der Alkohol-Aether wird dann abgegossen oder abfiltrirt, und jede der drei Proben für sich weiter behandelt.

Der eine Niederschlag wird mit Wasser aufgenommen, der unlösliche Rückstand abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen. Es bleibt nur genuines Eiweiss zurück, welches durch die Alkohol-Aether-Behandlung unlöslich wurde, und dessen Stickstoffgehalt bestimmt wird. Das Verfahren liefert höhere Resultate als die übliche Coagulationsmethode.

Der zweite Niederschlag wird mit gesättigter Zinksulfatlösung aufgenommen, der Rückstand abfiltrirt, mit gesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschen und dann zur Stickstoffbestimmung benutzt. Er entspricht dem genuinen Eiweiss + Albumose.

Der dritte Niederschlag wird zur Entfernung von Nichteiweiss-Substanzen mit 80 grädigem Alkohol ausgezogen, auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Der Rückstand entspricht dem genuinen Eiweiss + Albumose + Pepton.

Ich erwähne noch, dass der Verfasser beim Aussalzen von Cibil's Fleischextract mit Zinksulfat andere Resultate erhielt als mit Ammonsulfat.

Trennung des Proteïnstickstoffs vom Amidstickstoff. J. W. Mallet[1]) prüfte die verschiedenen Methoden, die hierfür vorgeschlagen wurden: Dialyse, Einwirkung auf salpetrige Säure, Behandlung mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung oder mit Natriumhypobromit, Verhalten zu Kupferoxdhydratbrei, Fällung mit Alkohol, mit Phenol, mit Trichloressigsäure, mit Formaldehyd u. s. w. und schliesslich das Verhalten zu Tannin und zu Phosphorwolframsäure. Die Annahme Stutzer's, dass die Eiweisskörper durch Phosphorwolframsäure gefällt, die Amide dagegen nicht gefällt werden, bedarf der Modification[2]).

---

[1]) Bulletin No. 54. United States Department of Agriculture; durch Analyst **28**, 328.

[2]) Vergl. auch J. König und A. Bömer, diese Zeitschrift **34**, 548 (1895) sowie die älteren Untersuchungen von F. Hofmeister, diese Zeitschrift **20**, 481 (1881).

Peptone werden nur unvollständig gefällt, während Fleischbasen wie Kreatin, Kreatinin u. s. w. vollständig gefällt werden. Einige Amide geben Niederschläge, die im kalten Wasser nahezu unlöslich sind, deren Löslichkeit aber mit steigender Temperatur zunimmt. Die untersuchten Stickstoffsubstanzen können in drei Klassen getheilt werden:

1) Solche, die selbst in ziemlich concentrirten Lösungen keinen Niederschlag mit Phosphorwolframsäure geben (Glykocoll, Alanin, Leucin Asparagin, Asparaginsäure, Tyrosin und Allantoin).

2) Solche, die aus concentrirten Lösungen niedergeschlagen werden, deren Niederschläge sich aber beim Erwärmen mehr oder weniger leicht in der Mutterlauge oder in heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder erscheinen. Hierher gehören Glutamin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Carnin und Harnstoff. Der Niederschlag von Pepton ballt sich beim Erhitzen zusammen und löst sich in beträchtlichem Maasse; beim Erkalten fällt auch er wieder aus.

3) Solche, die gefällt werden und deren Niederschläge auch beim Erwärmen nicht merklich löslich sind. (Eieralbumin, Fibrin, Caseïn, Legumin, Globulin, Vitellin, Myosin, Syntonin, Haemoglobin, Albumose, Gelatine und Chondrin).

Für die Löslichkeit der Phosphorwolframsäure-Niederschläge von Amiden in heissem Wasser fand der Verfasser folgende Werthe:

Betaïn	1 : 71	bei	98,2 ° C.
Kreatin	1 : 107	«	98,1 ° C.
Kreatinin . . .	1 : 222	«	97,9 ° C.
Hypoxanthin . .	1 : 98	«	97,6 ° C.
Carnin	1 : 132	«	98,4 ° C.

Es scheint dem Verfasser hiernach möglich, die Amidokörper von allen Eiweisskörpern mit Ausnahme der Peptone zu trennen, indem man mit Phosphorwolframsäure fällt und den Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht. Die Peptone bestimmte der Verfasser durch Fällung mit Tanninlösung. Die angewandten Reagentien waren 5 und 10 procentige Lösungen von Phosphorwolframsäure in 2,5 procentiger Salzsäure und 5 und 10 procentige wässrige Tanninlösungen.

Zur Berechnung der einzelnen Gruppen stickstoffhaltiger Bestandtheile aus dem ermittelten Stickstoffgehalt schlägt Mallet die Benutzung folgender Factoren[1]) vor:

[1]) Vergl. auch A. Stutzer, diese Zeitschrift 31, 514 (1892).

für Eiweisskörper 6,25;
für Fleischbasen und einfachere Amide animalischen Ursprungs 3,05;
für einfachere Amide und Amidosäuren vegetabilischen Ursprungs 5,15;
für die Bestandtheile des unverdaulichen Restes bei Verdauungsversuchen 9,45.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Untersuchung von Balsamen und Harzen hat K. Dieterich[1]) wiederum erwähnenswerthe Beiträge geliefert. Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen[2]) hat der Verfasser versucht die Acetylzahlen zur Werthbestimmung von Harzen heranzuziehen, zumal die neueren Forschungen von Tschirch und seinen Schülern ergeben haben, dass eine grosse Anzahl von Harzen Oxysäuren enthalten. Dieterich hat nun mehrere solcher Harze, wie Terpentin, Resina, Pini, Kolophonium, Sandarac, Guajakharz, Drachenblut, Kopal und Dammar der Acetylirung unterworfen. Diese Versuche ergaben, dass nicht alle genannten Harze in Essigsäureanhydrid völlig löslich waren, sondern dass einige nur theilweise gelöst wurden. Bemerkenswerth ist jedoch, dass beide Producte, sowohl das lösliche wie das unlösliche, acetylirt werden, trotzdem letzteres im Acetylirungsmittel nicht löslich ist.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das zu untersuchende Harz mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung gekocht wurde. Wo die Lösung nicht ganz erfolgte, wurde so lange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Producte eintrat. Die Lösung selbst wurde in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Product gesammelt und so lange mit heissem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt war. Ebenso wurden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Copal behandelt. Wenn nun auch aus den Versuchen des Verfassers

---

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 39.
[2]) Diese Zeitschrift 37, 262.

hervorgeht, dass die untersuchten Harze acetylirbar sind, so muss ich doch davon absehen, die erhaltenen Resultate ausführlich zu besprechen, da die Versuche noch nicht völlig abgeschlossen sind. Dieterich hat die erhaltenen Zahlen in einer Tabelle zusammengestellt, auf die ich hier nur hinweisen kann. Im Allgemeinen geht aus den Versuchen hervor, dass die acetylirten Producte vom Ausgangsmaterial sehr verschieden sind, und dass die Acetylzahlen wohl zur Charakteristik der Harze benutzt werden können.

In dem Bestreben, die zur Untersuchung von Balsamen und Harzen bisher angewandten qualitativen Reactionen, namentlich die in der Regel völlig unzuverlässigen Farbenreactionen der genannten Drogen, durch sichere quantitative Bestimmungen zu ersetzen, hat K. Dieterich[1]) die schon früher[2]) angewandten Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahl wieder zu vervollständigen gesucht.

Zur Untersuchung des Copaivabalsams führt der Verfasser die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie die des specifischen Gewichtes aus. Dieterich hat zunächst unzweifelhaft reine Balsame untersucht und sodann diese Balsame mit den gebräuchlichen Verfälschungsmitteln in verschiedenen Mengen versetzt und gleichfalls der Prüfung unterworfen. Als Verfälschungsmittel kommen in Betracht: Gurjunbalsam, Olivenöl, Ricinusöl, Sassafrasöl, Terpentinöl, venetianischer Terpentin, Kolophonium und flüssiges Paraffin.

Die Bestimmung der Säurezahl wird in der Weise vorgenommen, dass man 1 *g* des Balsams in 30 *cc* starkem Alkohol löst und mit alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bis zur Rothfärbung titrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumhydroxyd mit 28 multiplicirt gibt die Säurezahl.

Bestimmung der Verseifungszahl.

1 *g* Copaiva-Balsam übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 20 *cc* alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge und 50 *cc* Benzin (Siedepunkt 60—70° C.). Man lässt wohl verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titrirt dann unter Verdünnung mit starkem Alkohol — nicht

---

1) Helfenberger Annalen 1897, S. 46.

2) Diese Zeitschrift **37**, 262.

mit Wasser — mit Halb-Normal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumlauge mit 28 multiplicirt ergibt die Verseifungszahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säurezahl von der Verseifungszahl.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts führt man am Besten mittels der Mohr'schen Wage aus.

Dieterich hat drei Copaiva-Balsame untersucht, nämlich den Maracaïbo-Copaivabalsam, welcher von dem Deutschen Arzneibuche III aufgenommen worden ist, dann den dünnflüssigen Para-Copaivabalsam und schliesslich den Gurjunbalsam oder Balsamum Dipterocarpi, der nicht als Ersatz des Copaiva-Balsams verwendet werden soll, weil er nicht so wirksam und von bitterem, kratzendem Geschmack ist. Die von Dieterich erhaltenen Grenzzahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Name	Specifisches Gewicht	Säure-Zahl	Ester-Zahl	Verseifungs-Zahl
Maracaïbo-Copaivabalsam	0,9800 bis 0,9900	75,0 bis 85,0	3,0 bis 6,0	80,0 bis 90,0
Para-Copaivabalsam	0,950 bis 0,970	30,0 bis 60,0	2,0 bis 8,0	30,0 bis 65,0
Gurjanbalsam	0,955 bis 0,965	5,0 bis 10,0	1,0 bis 10,0	10,0 bis 20,0

In der Tabelle auf Seite 735 ist die Wirkungsweise der Verfälschungs mittel auf Maracaïbo- und Para-Copaivabalsam zusammengestellt; betreffs des hierauf bezüglichen Zahlenmaterials, welches der Verfasser für beide Balsame übersichtlich angegeben hat, muss ich auf das Original verweisen.

Auf Grund seiner Untersuchungen schlägt Dieterich vor, der Prüfungs-Vorschrift des Deutschen Arzneibuches für Copaivabalsam folgende Fassung zu geben:

Verfälschungsmittel	Maracaïbo-Copaivabalsam				Para-Copaivabalsam			
	Spec. Gewicht	Säure-Zahl	Verseifungs-Zahl	Ester-Zahl	Spec. Gewicht	Säure-Zahl	Verseifungs-Zahl	Ester-Zahl
Gurjunbalsam	erhöht	herabgedrückt	erhöht	erhöht	erhöht	herabgedrückt	bedeutend erhöht	bedeutend erhöht
Olivenöl	herabgedrückt	herabgedrückt	sehr erhöht	sehr erhöht	herabgedrückt	herabgedrückt	bedeutend erhöht	bedeutend erhöht
Sassafrasöl	erhöht	herabgedrückt	herabgedrückt	fast unverändert	erhöht	herabgedrückt	herabgedrückt	—
Terpentinöl	herabgedrückt	herabgedrückt	herabgedrückt	stark erhöht	herabgedrückt	herabgedrückt	—	bedeutend erhöht
Venetianischer Terpentin	erhöht	erhöht	erhöht	fast unverändert	erhöht	erhöht	erhöht	erhöht
Kolophonium	stark erhöht	stark erhöht	lässt keinen maassgebenden Schluss zu	lässt keinen maassgebenden Schluss zu	erhöht	erhöht	erhöht	—
Paraffin, flüssig	herabgedrückt	herabgedrückt	fast normal	erhöht	herabgedrückt	stark herabgedrückt	—	stark erhöht
Ricinusöl	herabgedrückt	herabgedrückt	stark erhöht	stark erhöht	herabgedrückt	herabgedrückt	stark erhöht	stark erhöht
Verharzter alter Balsam	sehr erhöht	sehr erhöht	sehr erhöht	—	—	—	—	—

»Der Balsam südamerikanischer Copaifera-Arten, vorzüglich der Copaifera officinalis und Copaifera guianensis. Klare, gelbbräunliche, gar nicht oder nur schwach fluorescirende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch und anhaltend scharfem und bitterlichem Geschmack.

Specifisches Gewicht 0,980 bis 0,990.

Löst man 1 *g* Balsam in 50 *cc* starkem Alkohol und titrirt unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge bis zur Rothfärbung, so sollen hierzu zwischen 2,70 und 3,00 *cc* Kalilauge verbraucht werden.

Uebergiesst man weiterhin noch 1 *g* Copaivabalsam in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 20 *cc* alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge, 50 *cc* Benzin vom specifischen Gewicht 0,700 und lässt wohl verschlossen bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, so sollen nach dem Verdünnen mit Alkohol zur Zurücktitration mit Halb-Normal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zwischen 16,75 und 17,00 *cc* Halb-Normal-Schwefelsäure, entsprechend 3,00 bis 3,25 *cc* gebundener Kalilauge, verbraucht werden.«

K. Dieterich[1]) hat die Prüfungsvorschrift des Deutschen Arzneibuches III für Perubalsam einer kritischen Prüfung unterzogen. Als Ausgangsmaterial diente dem Verfasser ein reiner natureller Balsam in dem Zustande, wie er in dem Baume vorkommt. Dieterich fand, dass mehrere Prüfungen des Deutschen Arzneibuches III, die für reine Balsame charakteristisch sein sollen, durchaus unzutreffend sind.

1. Wirklich reiner Perubalsam erhärtet bei der Kalkprobe vollständig. Dies erklärt sich daraus, dass nach den Mittheilungen Dieterich's alle Handelsbalsame mit einem gegen Säuren indifferenten Oele (wahrscheinlich Parafinöl) versetzt werden; fügt man dem reinen Balsame etwas Paraffinöl zu, so bleibt er bei obiger Reaction schmierig.

2. Wirklich reiner Perubalsam gibt bei der Schwefelsäureprobe selbst nach stundenlangem Auswaschen mit eiskaltem Wasser keine bröckliche, sondern eine zähe, fast schmierige Masse.

3. Der verdunstete Petroleumbenzin-Auszug des vollkommen reinen Perubalsams gibt nach dem Verdunsten des Petroleumbenzins im Wasserbade mit einigen Tropfen roher Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht eine schöne, blaugrüne Färbung, die erst beim Erhitzen verschwindet und in gelb übergeht. Die vom Deutschen Arzneibuch III für Gurjunbalsam angegebene Reaction ist demnach gerade für reinen Balsam charakteristisch.

Den Grund für diese so sehr abweichenden Beobachtungen sieht Dieterich darin, dass bei der Ausarbeitung der Prüfungsmethoden für das Deutsche Arzneibuch III nur lauter verfälschte Handelsbalsame,

---

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 69.

aber kein wirklich reiner Balsam vorgelegen hat. Dieterich empfiehlt deshalb, die qualitativen Prüfungen bei der Werthbestimmung des Perubalsams vollständig fallen zu lassen und der Prüfungsvorschrift des Deutschen Arzneibuches III folgende Fassung zu geben:

»Der durch Anschwellung der Rinde der Toluifera Pereira gewonnene Balsam, dunkelbraune, in dünner Schicht klare nicht fadenziehende Flüssigkeit von angenehmem Geruche und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein; bestreicht man zwei glatte Korkscheiben mit demselben und presst diese auf einander, so dürfen diese beiden Scheiben wohl auf einander haften, ein völliges Festwerden der Klebschicht darf jedoch nach längerem Liegen bei Zimmertemperatur nicht stattfinden. Specifisches Gewicht 1,135 bis 1,145.

Löst man 1 *g* des Balsams in 200 *cc* starkem Alkohol und titrirt unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïn so lange mit alkoholischer Zehntel-Normal-Kalilauge, bis sich die ausgeschiedenen Flocken sofort und rasch absetzen, und die überstehende Flüssigkeit wirklich dunkelroth gefärbt erscheint, so sollen hierzu nur zwischen 10,0 bis 15,0 *cc* Lauge verbraucht werden.

Wägt man 1 *g* Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von einem Liter Inhalt, setzt 50 *cc* Petrolbenzin (specifisches Gewicht 0,700 bei 15 ° C.) und 50 *cc* alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge zu und lässt gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so sollen beim Verdünnen dieser Flüssigkeit mit 300 *cc* Wasser zur Lösung der ausgeschiedenen Harzseife bei der Rücktitration mit Halb-Normal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn 40,3 bis 41,5 *cc* Schwefelsäure, entsprechend 8,5 bis 9,7 *cc* gebundener Kalilauge, verbraucht werden.

Man erwärmt 1 *g* Perubalsam mit Aether und zieht auf einem kleinen gewogenen Filter mit Aether bis zur Erschöpfung aus; das ätherische Filtrat schüttelt man im Scheidetrichter einmal mit 20 *cc* einer 2 % igen Natronlauge aus. Die alkalische Lösung des Harzesters wird mit Salzsäure gefällt, das gefällte Harz chlorfrei gewaschen und bei 80 ° im Trockenschrank getrocknet. Es sollen sich nicht mehr als höchstens 28 % Harzester ergeben. Die ätherische Cinnameïnlösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Aether mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsiccator und wägt das erste Mal; nach nochmaligem 12 stündigem Stehen wägt man das zweite Mal. Das Mittel beider Wägungen ergebe nicht unter 65 % Cinnameïn und aromatische Stoffe.

Ueber die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl der Benzoë hat K. Dietrich[1]) gleichfalls weitere Versuche angestellt, die zu folgenden Methoden geführt haben:

Bestimmung der Säurezahl.

1 *g* Benzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 *cc* alkoholische Halb-Normal-Kalilauge und 50 *cc* starken Alkohol hinzu. Man lässt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titrirt mit Halb-Normal-Schwefelsäure und mit Phenolphtaleïn bis zur Gelbfärbung, das heisst so lange zurück, bis ein einfallender Tropfen des Indicators nicht mehr roth gefärbt wird, und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplication der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge mit 28 erhält man die Säurezahl

Bestimmung der Verseifungszahl.

1 *g* Benzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in eine Glasstöpselflasche von einem Liter Inhalt und übergiesst mit 20 *cc* alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge und mit 50 *cc* Benzin. Man lässt gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titrirt dann nach Verdünnen mit Alkohol mit Halb-Normal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge mit 28 multiplicirt gibt die Verseifungszahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säure- von der Verseifungszahl.

Dieterich hat eine grosse Anzahl von Sumatra-Benzoë-Marken untersucht und dabei folgende Grenzwerthe erhalten:

Benzoë	Asche %	Säure-Zahl	Ester-Zahl	Verseifungs-Zahl
Sumatra	0,368 bis 1,829	103,60 bis 132,30	65,80 bis 123,20	184,80 bis 231,70
Penang	0,380 bis 0,773	121,80 bis 137,20	87,50 bis 91,70	210,0 bis 226,80
Padang	1,070	121,80 bis 124,60	78,80 bis 81,20	201,60 bis 205,80
Palembang	1,101 bis 4,023	113,40 bis 130,90	84,0 bis 91,0	198,0 bis 219,80

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 76.

Bei der Werthbestimmung einer Sumatrabenzoë stellt Dieterich folgende Anforderungen:

1. Aeussere Beschaffenheit: möglichst wenig Verunreinigungen.
2. In starkem Alkohol löslicher Antheil: mindestens 70 %.
3. Asche: nicht über 1,5 %.
4. Säurezahl: 100 bis 130 }
5. Esterzahl: 65 bis 120 } nach oben angegebenen Methoden bestimmt.
6. Verseifungszahl: 180 bis 230 }

Die Untersuchung der Siambenzoë geschieht in der gleichen Weise wie die der Sumatrabenzoë; für die Werthbestimmung der Siambenzoë sind folgende Anforderungen zu stellen.

1. Asche: 0,028—1,50 %.
2. Löslichkeit in Alkohol: soll bis auf geringe pflanzliche Rückstände löslich sein, im höchsten Fall sind 5 % Rückstand zulässig.
3. Säurezahl: 140 bis 170.
4. Esterzahl: 50 bis 75.
5. Verseifungszahl: 220 bis 240.

Schliesslich bemerkt Dieterich noch, dass die Annahme, alle Siambenzoësorten seien zimmtsäurefrei, nicht ohne Weiteres aufrecht zu erhalten ist, denn der Verfasser erhielt bei einer äusserst reinen Siambenzoë eine deutliche Zimmtsäurereaction.

Von Gummiharzen hat Dieterich[1]) zwei Myrrhen-Sorten, die Bisabol-Myrrha und die Herabol-Myrrha, untersucht.

Bestimmung der Säurezahl. 1 *g* der möglichst fein zerriebenen und einer grösseren Menge zerriebener Myrrha als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergiesst man mit 30 *cc* Wasser und erwärmt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Man setzt nun 50 *cc* Alkohol zu und kocht noch eine Viertelstunde am Rückflusskühler im Dampfbade. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titrirt man mit alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur wirklichen Rothfärbung. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl.

Bestimmung der Verseifungszahl. Ein weiteres Durchschnittsmuster, und zwar 1 *g* der Droge, übergiesst man mit 30 *cc* Wasser, lässt eine halbe Stunde stehen und fügt nun 30 *cc* alkoholische Halb-Normal-

---

1) Helfenberger Annalen 1897, S. 103.

Kalilauge hinzu. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Dampfbade am Rückflusskühler, lässt erkalten und titrirt nach der Verdünnung mit Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge mit 28 multiplicirt gibt die Verseifungszahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säurezahl von der Verseifungszahl.

Ausserdem muss noch der alkohollösliche Antheil durch Erschöpfen der Droge im Soxhlet'schen Apparat mit Alkohol bestimmt werden. Die bei beiden Myrrhensorten erhaltenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Säure-Zahl	Ester-Zahl	Verseifungs-Zahl	Alkohollöslicher Theil %
Bisabol-Myrrha	20,06	125,54	145,6	50
Herabol-Myrrha	25,48	204,12	229,6	20

Zur Kenntniss des Gambir-Catechus liefert K. Dieterich[1]) wiederum einen Beitrag, indem er den früher[2]) zur Identificirung von Gambir-Catechu benutzten Körper rein darzustellen und zu studiren versucht hat. Da dieser Körper in jeder Lösung intensiv grün fluorescirt und vom Verfasser bis jetzt nur im Gambir-Catechu nachgewiesen worden ist, so hat er denselben Gambir-Fluorescin genannt.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 5 *kg* fein gepulverten Gambirs mit Wasser befeuchtet und mit etwa 20 % Natronlauge versetzt. Die dunkelbraune Masse wurde so lange mit Petrolbenzin ausgeschüttelt, bis das Benzin keine Färbung mehr zeigte. Die intensiv grün fluorescirende Benzinlösung wurde vorsichtig eingeengt, und das Gambir-Fluorescin in der Weise gereinigt, dass die concentrirte Benzinlösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt wurde. Durch Versetzen der schwefelsauren Gambir-Fluorescin-Lösung mit Alkali und Ausschütteln mit Aether hoffte der Verfasser den Körper nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers rein zu gewinnen. Als Trockenrückstand dieser ätherischen Lösungen erhielt der Verfasser ein rothes

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 114.

[2]) Diese Zeitschrift **37**, 338 (1896).

Pulver, welches völlig andere Eigenschaften zeigte als das Gambir-Fluorescin. Da das erhaltene amorphe rothe Harz offenbar durch Oxydation entstanden war und im Allgemeinen den Charakter eines Phlobaphens zeigte, so hat Dieterich diesen Körper Gambir-Catechuroth genannt. Das Gambir-Fluorescin ist nur in Lösung und auch dann nur in beschränktem Maasse haltbar. Die frische alkoholische Lösung des Gambir-Fluorescins (erhalten durch Ausschütteln des alkalischen Gambir-Extractes mit Aether, Versetzen mit Alkohol und Verdunsten des Aethers durch vorsichtiges Erwärmen) zeigt stark grüne Fluorescenz im auffallenden Lichte und ist im durchfallenden Lichte gelb gefärbt. Ausser in Alkohol ist das Gambir-Fluorescin auch in Aether, Petroläther, Chloroform Benzin, Petroleum, Essigäther, und zwar mit starker Fluorescenz löslich. In Säuren ist es gleichfalls löslich, doch zeigt die Doppelverbindung keine Fluorescenzerscheinung. Unlöslich ist es in Kalilauge, Natronlauge, Alkalicarbonat, Ammoniak und Wasser. Das Gambir-Fluorescin zeigt in alkoholischer Lösung basischen Charakter, das heisst es wird von Säuren gebunden und durch Alkali wieder ausgefällt. Das Gambir-Fluorescin ist stickstofffrei und geht durch Oxydation leicht in einen harzartigen Körper (das Gambir-Catechuroth Dieterich's) über. Nach der Ansicht Dieterich's kommt das Gambir-Fluorescin in Doppelverbindung mit Catechin und Catechugerbsäure im Gambir-Catechu vor.

Das durch Oxydation aus dem Gambir-Fluorescin erhaltene Gambir-Catechuroth stellt ein rothbraunes, etwas narkotisch riechendes, harziges Pulver dar. Beim Reiben wird es stark elektrisch, es schwimmt auf Wasser und schmilzt bei 130—131° C. Vom Gambir-Fluorescin ist es dadurch unterschieden, dass es in Aether fast unlöslich geworden ist und in keinem Lösungsmittel Fluorescenz zeigt. Den lediglich basischen Charakter hat das Product verloren, denn es fällt nach dem Lösen in Säuren mit Alkali nicht mehr aus, sondern kann auch durch Kochen mit Alkalien gelöst werden. Es verhält sich dann wie ein Harz. Schwefelsäure löst das harzige Product mit blutrother Farbe. Eisenchlorid gibt eine sehr charakteristische, länger bestehende Grünfärbung, Natronlauge eine intensiv blutrothe Färbung. Neutralisirt man die schwach sauer reagirende, alkoholische Lösung mit alkoholischer Lauge, so tritt genau beim Neutralisationspunkt eine intensiv dunkelblaugrüne, an Curcumatinctur erinnernde Fluorescenz auf. Auf Zusatz von mehr Alkali oder beim Erwärmen verschwindet die sehr charakte-

ristische, von der des Gambir-Fluorescins übrigens völlig verschiedene Fluorescenz gänzlich.

Schliesslich hat Dieterich noch zwei neue Körper im Gambir-Catechu beobachtet, die als Nebenproducte bei der Gewinnung des Gambir-Fluorescins erhalten werden und die als solche im Gambir vorkommen.

Das von der Schwefelsäureausschüttelung restirende Benzin gab auf Zusatz von absolutem Alkohol einen hellen, flockigen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet einen plastischen, wachsartigen Körper darstellte. Derselbe schmolz leicht und war in Aether, Benzin und Chloroform löslich, unlöslich in Alkohol. Das alkoholische Filtrat ergab eingedampft ein dunkles fast blaugrünes, chlorophyllhaltiges fettes Oel. Auf Papier erzeugt es Fettflecke, ist löslich in Benzin und heissem absolutem Alkohol. Beide erwähnten Körper kommen im Gambir in so geringer Menge vor, dass der Verfasser auf eine nähere Untersuchung nicht eingehen konnte.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Zur Untersuchung gesundheitswidriger Nahrungsmittel. Lewin[1]) macht darauf aufmerksam, dass es in den Fällen, wo sich Vergiftungserscheinungen nach dem Genuss von sonst für gut befundenem Fleisch gezeigt haben, nothwendig ist, nicht nur den Verdauungsapparat des verdächtigen Schlachtthieres, sondern auch das Muskelfleisch desselben zu untersuchen, da der Giftstoff häufig aus ersterem schnell ausgeschieden wird und in das letztere übergeht. Zum Beweis seiner Behauptung führt er an, dass bei Hühnern, die er mit dem für diese fast unschädlichen Strychnin gefüttert hatte, dieses Alkaloid nur in dem Fleisch, und zwar in grossen Mengen, nachgewiesen werden konnte, wogegen es sich in den Eingeweiden gar nicht mehr vorfand. Hunde, die von dem Fleisch genossen hatten, waren binnen kurzer Zeit unter allen Symptomen der Strychninvergiftung zu Grunde gegangen.

---

[1]) D. Med. Ztg. durch Zeitschrift f. Nahrungsm.-Untersuchung, Hygiene und Waarenk. **9**, 99.

Strychninreactionen. J. Tafel[2]) hat bei elektrolytischer Reduction oder bei der Einwirkung von Zink oder Natriumamalgam auf eine salzsaure Strychninlösung zwei Reductionsproducte, Strychnidin und Tetrahydrostrychnin erhalten, welche bei der Oxydation mittelst Eisenchlorids oder eines ähnlichen Oxydationsmittels eine charakteristische, auch bei hoher Temperatur nicht verschwindende, gelbrothe Färbung annehmen. Die Empfindlichkeitsgrenze für diese Reaction hat W. Lenz[3]) festgestellt. Dieselbe tritt bei 0,005 *g* Strychninnitrat, wenn mit Zinkstaub reducirt wurde, noch sehr deutlich ein, ebenso bei 0,003 *g* Strychninsulfat. Ammoniak oder Natronlauge bewirken eine Aenderung der rothen Farbe in gelb, Aether vermag den Farbstoff nicht auszuziehen.

Ueber den Nachweis von Nitroprussiden in Vergiftungsfällen hat G. Venturoli[4]) eingehende Untersuchungen angestellt.

In dem alkalisch reagirenden Urin eines durch Natriumnitroprussid[5]) vergifteten Hundes konnte dieses Salz als solches nicht mehr nachgewiesen werden. Der concentrirte, mit Aetzalkali versetzte und durch Thierkohle entfärbte Urin gab mit Schwefelammonium die charakteristische rothviolette Färbung nicht. Das Natriumnitroprussid war in Nitrit und Sulfocyanat zersetzt worden, wie Venturoli durch die diesen eigenthümlichen Reactionen nachwies. Er vergewisserte sich noch, dass normaler Harn kein Nitrit enthält, und schreibt die Zersetzung der Nitroprusside der Wirkung der alkalischen Flüssigkeiten im Körper (Blut und Eingeweidesäfte) und der der Schwefelalkalien zu.

Darauf studirte er das Verhalten der Nitroprusside gegen Eiweisskörper und fand, dass die ersteren sich bei Gegenwart schwacher Säuren zersetzen und das Eiweiss fällen, letzteres bleibt aber vor weiterer Zersetzung geschützt. Sind schwache Säuren nicht zugegen, so schützt auch das Nitroprussid thierische Substanz vor Fäulniss, geht aber nicht in den flüssigen Theil der Substanz über, sondern bleibt in dem festen und kann darin nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure durch die Farbenreaction mit Schwefelammonium nachgewiesen werden.

Als Resultat seiner Arbeit empfiehlt Venturoli, wenn es sich darum handelt, Nitroprussid in einem Vergiftungsfalle zu ermitteln, die

[2]) Annalen d. Chem. **301**, 285; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **19**, 849.
[3]) Pharm. Zeitung 1898, S. 786; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **19**, 849.
[4]) Bull. chim. farm. März 1897; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **18**, 835.
[5]) Das schon bei einer Dosis von 0,012 *g*, unter die Haut gespritzt, tödtlich wirken soll.

zu untersuchenden Massen nach der Behandlung mit Ammoniumsulfid zum Sieden zu erhitzen (um so sicher die Zersetzung in Nitrit und Sulfocyanat zu bewirken, respective zu vollenden) und zu filtriren. Das mit etwas Aetzkali versetzte Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen, und in der Lösung werden das Nitrit und das Sulfocyanat durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen.

Zur Erkennung von Fälschungen bei Urkunden und Coupons bedient sich Blarez[1]) einerseits eines Gemisches von 1 Theil Ricinusöl mit 6 Theilen 95 procentigen Alkohols, das mit einem Pinsel auf die verdächtigen Stellen aufgetragen wird und die älteren Schriftzüge dadurch erkennen lässt, dass es sie bei weitem schwerer löst als später hinzugefügte.

Andererseits benutzt er für den Fall, dass die Fälschung, wie es häufig geschieht, durch Radiren und Ueberstreichen der radirten Stelle mit Sandarakfirniss ausgeführt wurde, zu deren Entdeckung mit gutem Erfolge eine 2 procentige, wässrige Natronlauge. Dieselbe löst die Firnissschicht auf und lässt sogar oft, wenn man das noch feuchte Papier gegen das Licht hält, die Ziffern erkennen, die früher an der betreffenden Stelle gestanden hatten.

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 5, 593; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] 18, 709.

Berichtigung.

Im Jahrgang 88 dieser Zeitschrift, Seite 298, Zeile 14 von oben lies: $C_6H_2Br_3 . OBr$ statt $C_6HBr_3 . OBr$ und Zeile 18 von oben: $C_6H_2Br_3 . OBr$ und $C_6H_2Br_3 . OK$ statt $C_6HBr_3 . OK$.

Die flüchtigen Säuren im Biere und der Nachweis von Neutralisationsmitteln in demselben.

Von

Eduard Spaeth.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Erlangen.)

1. Einleitung.

Durch die Versuche verschiedener Forscher ist festgestellt worden, dass die flüchtigen Säuren im Biere, oder richtiger gesagt im normalen Biere, vorherrschend aus Essigsäure bestehen, und dass Ameisensäure und Baldriansäure, welche letztere durch das Hopfen in das Bier gelangt, besonders, wenn ein alter Hopfen zur Verwendung gekommen ist, nur in geringen Mengen vorhanden sind. Propionsäure und Buttersäure scheinen nach W. Stenner's eingehenden Versuchen [1]) keine steten Begleiter zu sein. Ausser diesen flüchtigen Säuren sind neben der vorherrschenden Milchsäure sicher vorhanden Bernsteinsäure, vielleicht auch Oxalsäure, die beide dem Gährungsprocesse ihre Entstehung zu verdanken haben. Die unter den fixen organischen Säuren vorherrschende Milchsäure wird im Wesentlichen auf der Tenne bei der Malzbereitung gebildet.

Die nachfolgenden Mittheilungen beschäftigen sich nicht etwa mit dem Nachweis oder der Trennung dieser Säuren, da über diesen Gegenstand bereits ausführliche und eingehende Untersuchungen vorliegen (besonders die von E. Prior [2]) hierzu empfohlene Methode gibt sehr genaue Resultate), sie sind vielmehr lediglich die Resultate einer grossen Reihe von Untersuchungen und Erfahrungen, die bei der praktischen

---

[1]) Dissertation, Erlangen 1892, S. 16.

[2]) Chemie u. Physiologie des Malzes und Bieres 1896, S. 79.

Thätigkeit in unserem Laboratorium gesammelt werden konnten und die mit Bezug auf den Nachweis von Neutralisationsmitteln einiges Interesse zu beanspruchen mir geeignet erscheinen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Bildung der Säuren im Biere die verschiedenen Fermentorganismen eine ganz wesentliche Rolle spielen, und dass die dabei entstehenden Mengenverhältnisse der einzelnen Säuren ganz verschiedene sein können. E. Prior[1]) hat dies durch praktische Versuche bewiesen und gefunden, dass bei der Vergährung von reinen und gehopften Bierwürzen mit den 17 verwendeten verschiedenen Heferassen erhebliche Mengen flüchtiger und fixer organischer Säuren gebildet werden, und dass die Menge der gebildeten Säure bei den verschiedenen Heferassen eine verschiedene ist. Wie oft musste es dem Praktiker schon auffallen, dass ein Bier mit einem ausgesprochen saueren Geschmack einen Gehalt an flüchtigen Säuren zeigte, der noch weit unterhalb der früher angenommenen Grenze lag, der in nicht seltenen Fällen sogar keineswegs höher war als in normalen Bieren, während andrerseits eine diese Grenze überschreitende Säuremenge an flüchtigen Säuren eine Beeinträchtigung des Geschmackes nicht erkennen liess. Dies haben durch praktische Beispiele H. Eckenroth[2]) und W. Stenner[3]) nachgewiesen. Aus diesem Grunde kann und darf auch der grösseren oder geringeren Menge an vorhandenen flüchtigen Säuren allein keine ausschlaggebende Bedeutung zugemessen werden; es muss vielmehr der Gehalt an diesen mit dem Gesammtsäuregehalt des Bieres bei der Beurtheilung in Betracht gezogen werden, welche meist ja sehr erleichtert wird dadurch, dass die Biere, die hier in Betracht kommen, auch schon durch ihre äussere Beschaffenheit auffallen und bei der mikroskopischen Prüfung in mehr oder weniger reich licherMenge vorhandene Säurebakterien erkennen lassen.

Die von mir angestellten Versuche verfolgten in erster Linie den Zweck, festzustellen, ob die für den qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln schon lange bekannte, neuerdings von A. Ott[4]) wieder empfohlene Methode der Bestimmung der flüchtigen Säuren vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation im Wasserdampfstrom wirklich auf Brauchbarkeit Anspruch machen kann oder nicht; wie

[1]) Bayer. Brauer-Journal 1895, S. 49.
[2]) Bayer. Brauer-Journal I, 244.
[3]) Dissertation, Erlangen 1892.
[4]) Zeitschrift ges. Brauwes. XX, 668.

bereits erwähnt, wurden bei diesen Versuchen, die sämmtlich mit Bieren vorgenommen wurden, die ausschliesslich aus Landbrauereien stammten, über die Bildung der organischen Säuren und deren Mengenverhältnisse Wahrnehmungen gemacht, über die ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung auf der diesjährigen Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg kurz berichtete.

2. Säurebildung.

Die Acidität eines normalen Bieres ist veranlasst durch das Vorhandensein von sauren Phosphaten und von fixen und flüchtigen organischen Säuren; nach den Untersuchungen vieler Biere verschiedener Herkunft beträgt nach E. Prior[1]) der auf primäre Phosphate treffende Aciditätsantheil, selbst bei schwach eingebrauten, mehr als 1 *cc* Normallauge; auch ist die Menge der zur Neutralisation der Phosphate nöthigen Lauge in normalen Bieren stets erheblich höher als die für die Neutralisation der fixen und flüchtigen Säuren zusammen gebrauchte; das Vorhandensein einer grösseren Menge der letzterwähnten Säuren ist erst auf secundäre Bildung (Sauerwerden) zurückzuführen. — Nimmt man die bekannte Thatsache an, dass durch die Oxydation des Alkohols mit Hülfe besonderer Fermentorganismen die Entstehung der Essigsäure veranlasst wird, so kann man ja wohl zugeben, dass beim Sauerwerden des Bieres der gleiche Process stattfinden, und somit die den sauren Geschmack bedingende Säure vornehmlich aus Essigsäure bestehen wird; dass neben dieser Säurebildung auch die Bildung noch anderer organischer Säuren einhergeht, ist eine gleichfalls bekannte Thatsache; nicht so bekannt dürfte jedoch sein, dass gerade in vielen, ja in den meisten Bieren, die hier in Betracht kommen, die Bildung anderer Säuren eine bei weitem vorherrschende ist, während die Essigsäure in sogar stark sauren Bieren in manchen Fällen nur in ganz geringen Mengen vorzufinden ist. — Ich habe schon Veranlassung genommen, in dem erwähnten Vortrage darauf hinzuweisen, dass es wohl heutzutage als eine Seltenheit anzusehen sein wird, wenn ein nach unserer neuen Brauereitechnik hergestelltes, mit Reinhefe vergohrenes Bier sauer werden sollte; alle diese Biere kommen in einer ganz bestimmten Zeit zum Ausschank oder lagern wenigstens nicht viel länger als bis zu der für den Ausschank festgesetzten Zeit. Lässt

[1]) Chemie u. Physiologie des Malzes u. Bieres 1896, S. 570.

man derartige Biere so zu sagen künstlich sauer werden, so ergibt sich hier die bereits auch von W. Stenner beobachtete Thatsache, dass ein verhältnissmässig hoher Procentsatz der, besonders nach längerem Stehen der Biere gebildeten Säure der entstandenen Essigsäure zugeschrieben werden muss; allerdings muss nochmals betont werden, dass die gewonnenen Zahlen aus Versuchen resultirten, die in der Weise vorgenommen wurden, dass Biere mit Wattepfropfen verschlossen längere Zeit bei Temperaturen von 15—18° stehen gelassen wurden. Im Uebrigen ist es eine bekannte, auch durch Versuche von A. Straub[1]) u. A. bestätigte Thatsache, dass bei Luftzutritt mehr flüchtige Säuren gebildet werden als bei Luftabschluss oder vermindertem Luftzutritt.

Tabelle I.

A. Biere in normalem Zustande.

Bezeichnung	Gesammtsäure entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Flücht. Säuren entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Essigsäure g
I	1,3	0,20	0,012
II	1,4	0,20	0,012
III	1,4	0,2	0,012
IV	1,5	0,25	0,015
V	1,6	0,25	0,015
B. Die gleichen Biere nach 14tägigem Stehen bei circa 18° C.			
I	2,3	0,9	0,054
II	2,5	0,8	0,048
III	2,4	0,8	0,048
IV	2,4	0,9	0,054
V	2,5	0,8	0,048

W. Stenner[2]) fand bei einem Biere, das, wie nachstehend mitgetheilt, aufbewahrt und behandelt wurde, folgende Zahlenwerthe:

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, S. 382.

2) Dissertation, Erlangen 1892.

Tabelle II.

Bezeichnung	Gesammtsäure entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Essigsäure g	Flüchtige Säuren entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Milchsäure g	Zunahme der Gesammtsäure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Zunahme der flüchtigen Säure in Cubikcentimetern Normalkalilauge
I. Normales Bier . .	1,28	0,115	0,211	0,0127	—	—
II. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 20 Tage stehend aufbewahrt	1,40	0,126	0,225	0,0135	0,12	0,014
III. Bei Zimmertemperatur (15—18°) 23 Tage liegend aufbewahrt	1,43	0,129	0,231	0,0139	0,15	0,021
IV. Bier im Brutofen bei 25° C. 26 Tage stehend aufbewahrt	1,60	0,144	0,346	0,0208	0,32	0,135
V. Bier im Brutofen bei 25° C. 30 Tage liegend aufbewahrt . . .	1,6	0,144	0,35	0,0211	0,32	0,139
VI. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 10 Tage offen, vorher 4 Wochen hermetisch verschlossen im Keller bei 4° verwahrt . .	1,8	0,162	0,40	0,024	0,52	0,199
VII. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 20 Tage mit Wattepfropf, vorher 4 Wochen im Keller bei 4° verschlossen aufbewahrt . . .	2,1	0,189	0,72	0,043	0,82	0,509

Aus diesen Versuchen Stenner's lässt sich gleichfalls ersehen, dass die Bildung der flüchtigen Säuren bei der Aufbewahrung eines normalen Bieres (es war Erlanger Bier) bei Zimmertemperatur in gut verschlossenen Flaschen nur eine unwesentliche ist, dass aber beim

Stehenlassen des gleichen Bieres in mit Watte verschlossenen Gefässen die flüchtigen Säuren, die Essigsäure, rasch zunehmen können, und dass zum Beispiel bei dem Versuche Nr. VII der grösste Theil der gebildeten Säuren der entstandenen Essigsäure zugeschrieben werden muss. Ich habe bei meinen Versuchen in den Bieren nach dem Stehenlassen Essigsäure- und Milchsäurebakterien reichlich vorfinden können. Das Sauerwerden eines normal beschaffenen und gut verwahrten Bieres geht daher sehr langsam vor sich, und haben van Laer[1]), A. Hilger[2]) und W. Stenner[3]) mit Recht hervorgehoben, dass Biere von normaler Beschaffenheit, die selbst ohne entsprechende Sorgfalt in vollkommen hermetisch schliessende Flaschen abgefüllt sind, längere Zeit ohne merkliche Aenderung in ihrer Zusammensetzung aufbewahrt werden können.

Wesentlich andere Verhältnisse können sich ergeben und ergeben sich auch bei den Bieren, die aus Landbrauereien stammen. Es ist ja bekannt, dass diese Biere, im Spätwinter eingebraut, bis in den beginnenden Herbst hinein sich halten müssen oder sollen. Sind die Biere mit der nöthigen Vorsicht unter Anwendung guter Materialien und von Reinhefe, sowie unter möglichst peinlichem Ausschluss aller der weiteren Entwicklung der Biere schädlichen Stoffe hergestellt und weiter behandelt worden, dann ist ein Sauerwerden solcher Biere, die ja zur Conservirung viel stärker gehopft werden, so leicht nicht möglich. Leider wird aber, und dann mit Recht zum Schaden des Brauers, in vielen dieser kleinen Brauereien sowohl bei der Herstellung des Malzes und des Bieres als auch beim Aufbewahren des fertigen Bieres die so nothwendige, peinliche Reinlichkeit vielfach ausser Acht gelassen; weiter werden mitunter mangelhafte Rohmaterialien verwendet und diese auch noch fehlerhaft verarbeitet. Bei den auswärtigen Inspectionen, welche die Beamten der Untersuchungsanstalten vorzunehmen haben, hat man nur zu häufig Gelegenheit, zu sehen, in welcher ungeschickten Weise bei der Herstellung und Aufbewahrung der Biere verfahren wird. So lassen sich eine nicht kleine Anzahl

---

1) Zeitschrift ges. Brauwes. 1891, S. 27.

2) Ebenda XI, 548.

3) Dissertation, Erlangen 1892.

Brauer noch immer nicht von den grossen Vortheilen der Verwendung einer ordentlichen Reinhefe überzeugen, und es kommt eine stark inficirte Hefe zur Verwendung, die natürlich bald ihre verderblichen Nebenwirkungen äussert. Vor allem fehlt aber die so nothwendige Reinlichkeit in manchen Brauereibetrieben, theils aus Unwissenheit, theils aus Bequemlichkeit, vollkommen. Wie oft musste schon beobachtet werden, dass in der Malztenne während des Sommers, in welcher Zeit dieser Raum unbenutzt bleibt, saure Milch, Käse etc. aufbewahrt wird, ohne dass etwa vor der Verwendung dieses Raumes für seinen eigentlichen Zweck eine besondere Reinigung und Desinfection stattfände. Im Gähr- und Lagerkeller steht der Vorrath an Sauerkraut etc., auch hier wird die Milch verwahrt, in einer Abtheilung lagern die Kartoffeln, Rüben und dergleichen. Nicht selten wird in diesen Kellern im Sommer das Bier geschänkt, und hierbei der Boden des Kellers, dessen Pflaster schon so wie so nicht derartig beschaffen ist, dass eine genügende Reinigung zu erzielen ist, so stark verunreinigt, dass man grosse, mit Schimmel überwachsene Bierreste auf dem Pflaster stagniren sehen muss. Dass in solchen Räumen aufbewahrte und hergestellte Biere nicht nur bei beginnender Hitze, sondern manchmal ganz kurze Zeit nach der Herstellung dem Verderben durch Sauerwerden ausgesetzt sind, ist eine wohl nur zu leicht begreifliche Thatsache; sind ja doch die für das Bier so schädlichen Milchsäurebakterien durch die erwähnten Vorkommnisse in reichlicher Menge vorhanden, und werden dieselben förmlich gezüchtet. Wie bereits E. Prior in seinem mehrfach erwähnten Werke über Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres erwähnt, gehören die Milchsäurebakterien zu den von Alters her in der Brauerei gefürchteten Bakterien; die Infection der Biere durch die Milchsäurebakterien erfolgt in solchen eben geschilderten Brauereien meist erst wieder bei der Aufbewahrung, da durch Versuche Hayduck's[1]) festgestellt wurde, dass die im Biere vorhandenen Weichharze des Hopfens die Entwickelung der Milchsäurebakterien hemmen oder verhindern. A. Reichard[2]) erwähnt auch eine Sarcinaart (Pediococcus sarcinaeformis), welche hauptsächlich Milchsäure und Alkohol,

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885, Nr. 19; 1888, S. 945.

2) Zeitschrift ges. Brauwes. 1894, XVII, 257.

sowie flüchtige Geruchsstoffe im Biere erzeugt, das Bier trübt und ihm einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleiht. Eine solche Infection durch Milchsäurebakterien konnte ich erst im vergangenen Winter gelegentlich einer auswärtigen Controle beobachten; ein noch nicht vier Wochen altes Bier war total trüb und zeigte einen unangenehmen, stichigen Geschmack. Der betreffende Brauer klagte mir auch, dass er seit einigen Jahren mit seinem Biere Unglück habe, und dass es immer umschlage, trüb und sauer würde. Die Ursache hierfür war nur zu leicht gefunden; im Gähr- und Lagerkeller, die ein leicht zu reinigendes Pflaster natürlich nicht besassen, vielmehr einen lehmigen, stark mit Bierresten besudelten Boden zeigten, wurden die Sauerkrautfässer, die saure Milch, Käse aufbewahrt. Die Untersuchung des Bieres ergab, dass dieses Bier sauer geworden war, und dass die Säure (für 100 *cc* Bier wurden 3,2 *cc* Normalkalilauge verbraucht) zum grössten Theil aus Milchsäure bestand; der Gehalt an flüchtigen Säuren betrug auf Essigsäure berechnet für 100 *cc* Bier 0,024 *g* (= 0,4 *cc* Normalkali). Zieht man 0,2 *cc* Normalkalilauge, als der gebildeten Essigsäure entsprechend, ab, (normale Biere verbrauchen für die flüchtigen Säuren auch 0,2 *cc*), so bleibt als Gesammtsäuregehalt 3 *cc* Normalalkaliverbrauch übrig; hiervon verbrauchen die primären Phosphate noch 1,2 *cc*, so dass 1,8 *cc* Normalalkaliverbrauch auf die im Biere gebildete fixe organische Säure (Milchsäure) treffen. Mikroskopisch waren in dem Biere reichlich Milchsäurebakterien neben Hefezellen nachweisbar. Es ist dies aber nicht etwa ein einzelner Fall, in welchem das Sauerwerden des Bieres auschliesslich auf die reichliche Zunahme von Milchsäure zurückzuführen ist; wie ich schon erwähnte, ist bei diesen aus Landbrauereien stammenden, sauer gewordenen Bieren die fixe organische Säure mit wenigen Ausnahmen in ausserordentlich vermehrtem Maasse vorhanden, und die gegebildete Essigsäure tritt in den Hintergrund, wie die nachfolgend mitgetheilten Untersuchungsergebnisse von sauer gewordenen Bieren zeigen; bemerkt muss werden, dass diese Biere sämmtlich wegen ihres stichigen oder sauren Geschmackes entnommen und zur Untersuchung eingeschickt wurden.

Tabelle III.

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesammt-Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopische Prüfung	Bemerkungen
1	3,59	7,87	0,26	2,8	0,4	0,024	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäurebakterien	
2	4,42	6,45	0,256	3,2	0,6	0,0396	staubig und sauer	Milchsäurebakterien, vereinzelt Essigsäurebakterien	
3	3,099	5,32	0,206	2,7	0,3	0,0204	trübe und sauer	Milchsäurebakterien, Sarcina	
4	3,42	5,80	0,232	3,05	1,22	0,0732	trübe und sauer	Essigsäure- u. Milchsäurebakterien	
5	4,12	5.64	0,226	2,80	0,72	0,0432	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäurebakterien	
6	2,36	3,55	0,317	3,4	0,36	0,0216	trübe und sauer	Milchsäurebakterien, Hefe	war neutralisirt
7	4,50	5,13	0,328	0,9	0,77	0,0462	staubig	Hefe und Säurebakterien	war neutralisirt
8	2,98	3,69	0,190	3,1	0,62	0,0372	staubig und sauer	Milchsäurebakterien	
9	4,04	4,25	0,188	2,8	0,36	0,0216	trübe und sauer	Hefe, Milchsäurebakterien	
10	3,06	4,55	0,23	2,9	0,80	0,048	trübe und sauer	Hefezellen, Säurebakterien	war neutralisirt
11	2,85	4,27	0,356	reagirte alkal.	0,48	0,0288	trübe	Hefezellen, Säurebakterien	war neutralisirt
12	3,79	4,3	0,272	2,1	0,64	0,0384	staubig	Hefezellen, Säurebakterien	war neutralisirt
13	4,2	5,16	0,24	2,7	0,52	0,0312	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäurebakterien	

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesammt-Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopische Prüfung	Bemerkungen
14	3,62	6,5	0,318	1,8	1,18	0,0708	staubig	Hefezellen, Essigsäure-bakterien	war neutralisirt
15	3,46	6,56	0,234	2,3	0,33	0,0198	trübe und sauer	Hefe, Säure-bakterien	
16	3,83	4.20	0,255	3,2	0,50	0,03	trübe und sauer	Hefe. Milch-säure- und Essigsäure-bakterien	
17	3,74	5,66	0,22	3,4	0,84	0,05	trübe und sauer	Hefe und Säure-bakterien	
18	3,46	6,56	0,232	2,5	0,8	0,048	trübe und sauer	Hefe und Säure-bakterien	
19	2,89	3,60	0.212	2,95	0,5	0.03	trübe und sauer	Milch- und Essigsäure-bakterien, Hefe	
20	3,83	4,26	0,255	3,2	0,5	0,03	trübe und sauer	Desgl.	
21	3,46	6,56	0,232	2,9	1,0	0,060	staubig und sauer	Essigsäure- u. Milchsäure-bakterien	
22	3,87	2,60	0,20	4,5	0,7	0,042	trübe und sauer	Hefe und Säure-bakterien	
23	3,46	4.39	0,222	2,1	0,36	0,0216	trüb	Hefezellen, Eiweiss	No. 23 u. 24 vom gleichen Sud
24	3,50	4,34	0,222	3,1	0,38	0,0228	trübe und sauer	Hefe, Milchsäure-bakterien, Eiweiss	
25	2,73	4,45	0,268	3,4	0,34	0,0204	staubig und sauer	Hefe, Milchsäure-bakterien	

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesammt-Säure, Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure, Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopische Prüfung	Bemerkungen
26	3,18	4,52	0,285	3,1	0,44	0,0264	staubig und sauer	Hefe, Milchsäurebakterien	
27	3,43	4,84	0,24	3,75	1,70	0,102	staubig und sauer	Essigsäure- u. Milchsäurebakterien	
28	3,55	4,28	0,208	3,0	0,52	0,0312	stark trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäurebakterien	
29	4,24	4,47	0,236	2,5	0.60	0,0396	staubig und sauer	Hefe, Milchsäurebakterien	
30	3,50	5,81	0,228	2,8	0.32	0,0192	trübe und sauer	Hefe, Milchsäurebakterien	
31	2.89	3,60	0,212	2,95	0,5	0,030	stark trübe und sauer	Hefe, Milchsäurebakterien	
32	3,4	6,4	0,266	3,0	0,4	0,024	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäurebakterien	
33	3,42	4.68	0,184	1,3	0.23	0.0138	staubig	Hefe	33, 34, 35 Biere von gleichem Sud
34	3,42	4,70	0.184	1,3	0,25	0,0150	staubig	Hefe	
35	3,30	3,48	0,190	3,1	0,80	0.048	staubig und sauer	Hefe und Säurebakterien	
36	3,83	4,36	0,290	0,8	0,66	0,0396	staubig	Hefe und Säurebakterien	war neutralisirt
37	3,50	5,27	0.268	1,8	0,7	0,042	trübe	Hefezellen, Milchsäurebakterien	war neutralisirt
38	4,99	3,62	0.246	2,6	0,7	0,042	staubig und sauer	Hefe. Milch, Essigsäurebakterien	
39	4,24	5,10	0,222	2,9	0,4	0,042	staubig und sauer	Säurebakterien	

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesammt-Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopische Prüfung	Bemerkungen
40	3,94	4,49	0,282	1,5	0,66	0,0396	trübe	Hefe, Essig- u. Milchsäurebakterien	war neutralisirt
41	4,2	5,16	0,24	2,7	0,5	0,03	trübe und sauer	Hefe, Säurebakterien	
42	3,42	4,59	0,21	4,0	1,0	0,06	trübe und sauer	Hefe, Milch- u. Essigsäurebakterien	
43	3,50	4,34	0,24	3,6	0,7	0,042	staubig und sauer	Hefe und Milchsäurebakterien	
44	3,30	4,3	0,222	3,2	0,64	0,0384	sauer	Säurebakterien	
45	2,73	4,45	0,268	3,5	0,34	0,0204	trübe und sauer	Hefe und Milchsäurebakterien	

Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse dieser Bierproben, die nur einen Theil des grossen Untersuchungsmaterials darstellen, so ist nur bei den Proben 4,, 5, 17, 18, 21, 27 die beim Sauerwerden gebildete Säure auf die entstandene Essigsäure zurückzuführen. Die übrigen Biere zeigen jedoch sämmtlich, dass die Zunahme der Säure lediglich durch die neu gebildete, häufig stark vermehrte Milchsäure veranlasst wird, und dass die Essigsäure sogar in der Mehrzahl dieser angegebenen Proben ganz in den Hintergrund tritt. Besonders charakteristisch sind hier die Proben 3, 6, 9, 20, 22, 24, 25, 30, 42, 45. Die Probe No. 22 zeigt einen Gesammtsäuregehalt von 4,5 *cc* Normalkaliverbrauch für 100 *cc* Bier; hiervon treffen auf die vorhandene Essigsäure 0,7 *cc*, so dass für die fixen organischen Säuren und für die sauren Phosphate 3,8 *cc* Normalalkali verbraucht werden. Bei dem Würzegehalt des Bieres zu 10,3 % wird zur Neutralisation der sauren Phosphate kaum mehr als 1,2 *cc* Normalalkali verbraucht werden (in dieser Probe wurde der Antheil Normalkalilauge für die sauren Phosphate nicht

direct bestimmt), so dass also 2,6 *cc* Normalkalilauge auf die gebildete Milchsäure = 0,234 *g* Milchsäure in Anrechnung kommen müssen. Ein weiteres charakteristisches Bild zeigen die Untersuchungsergebnisse der Bierproben 33, 34 und 35, die sämmtlich von einem Gebräu stammen, und von denen die ersten beiden Proben das noch nicht saure, nur durch etwas ausgeschiedene Hefe schleierige Bier darstellen, während die Probe 35 desselben Bieres das sauer gewordene bezeichnet. Der ursprüngliche Säuregehalt des Bieres betrug 1,3 *cc* Normalkalilauge-Verbrauch für 100 *cc* Bier; das saure erforderte 3,1 *cc* Normalkalilauge; abzüglich der Essigsäure, die bereits im normalen Bier vorhanden war, erforderte die secundär entstandene Essigsäure 0,55 *cc* Normalkalilauge; es treffen deshalb auf die neu gebildete Milchsäure 1,25 *cc* Normalkalilauge-Verbrauch = 0,1125 *g* Milchsäure. Noch deutlicher zeigen die Untersuchungsergebnisse der Proben 23 und 24, die von dem gleichen Sud stammen, die einseitige Zunahme der fixen organischen Säuren beim Sauerwerden, während die Essigsäure fast gar keine Vermehrung erfahren hat.

Diese Ergebnisse beweisen zur Genüge, dass beim Sauerwerden von Bieren, Landbieren, vor allem die Milchsäure eine ganz ausserordentliche Vermehrung erfahren kann, und dass man mit dieser Thatsache besonders rechnen muss bei dem neuerdings wieder empfohlenen Nachweis einer Neutralisation durch Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdämpfen vor und nach dem Ansäuern. Hierüber soll im folgenden Theil auf Grund noch anderweitig angestellter Versuche berichtet werden.

3. Der Nachweis neutralisirter Biere.

Ueber diesen Gegenstand habe ich in einem Vortrage auf der 14. Versammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Bayreuth [1]) im Jahre 1895 eingehendere Mittheilungen gemacht und zum quantitativen Nachweis eines solchen Zusatzes eine Methode empfohlen, die darauf beruht, dass aus dem Biere die beim Veraschen zu Umsetzungen Anlass gebenden Phosphate der alkalischen Erden und Alkalien, und zwar erstere durch Ammoniakzusatz, letztere durch Blei-

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 303.

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesammt-Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure. Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure *g*	Aussehen und Geschmack	Mikroskopische Prüfung	Bemerkungen
40	3,94	4,49	0,282	1.5	0,66	0,0396	trübe	Hefe, Essig- u. Milchsäurebakterien	war neutralisirt
41	4,2	5,16	0,24	2,7	0,5	0,03	trübe und sauer	Hefe, Säurebakterien	
42	3,42	4,59	0,21	4,0	1,0	0,06	trübe und sauer	Hefe, Milch- u. Essigsäurebakterien	
43	3,50	4,34	0,24	3,6	0,7	0,042	staubig und sauer	Hefe und Milchsäurebakterien	
44	3.30	4,3	0,222	3,2	0,64	0,0384	sauer	Säurebakterien	
45	2,73	4,45	0,268	3,5	0,34	0,0204	trübe und sauer	Hefe und Milchsäurebakterien	

Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse dieser Bierproben, die nur einen Theil des grossen Untersuchungsmaterials darstellen, so ist nur bei den Proben 4,, 5, 17, 18, 21, 27 die beim Sauerwerden gebildete Säure auf die entstandene Essigsäure zurückzuführen. Die übrigen Biere zeigen jedoch sämmtlich, dass die Zunahme der Säure lediglich durch die neu gebildete, häufig stark vermehrte Milchsäure veranlasst wird, und dass die Essigsäure sogar in der Mehrzahl dieser angegebenen Proben ganz in den Hintergrund tritt. Besonders charakteristisch sind hier die Proben 3, 6, 9, 20, 22, 24, 25, 30, 42, 45. Die Probe No. 22 zeigt einen Gesammtsäuregehalt von 4,5 *cc* Normalkaliverbrauch für 100 *cc* Bier; hiervon treffen auf die vorhandene Essigsäure 0,7 *cc*, so dass für die fixen organischen Säuren und für die sauren Phosphate 3,8 *cc* Normalalkali verbraucht werden. Bei dem Würzegehalt des Bieres zu 10,3 $^0/_0$ wird zur Neutralisation der sauren Phosphate kaum mehr als 1,2 *cc* Normalalkali verbraucht werden (in dieser Probe wurde der Antheil Normalkalilauge für die sauren Phosphate nicht

direct bestimmt), so dass also 2,6 *cc* Normalkalilauge auf die gebildete Milchsäure = 0,234 *g* Milchsäure in Anrechnung kommen müssen. Ein weiteres charakteristisches Bild zeigen die Untersuchungsergebnisse der Bierproben 33, 34 und 35, die sämmtlich von einem Gebräu stammen, und von denen die ersten beiden Proben das noch nicht saure, nur durch etwas ausgeschiedene Hefe schleierige Bier darstellen, während die Probe 35 desselben Bieres das sauer gewordene bezeichnet. Der ursprüngliche Säuregehalt des Bieres betrug 1,3 *cc* Normalkalilauge-Verbrauch für 100 *cc* Bier; das saure erforderte 3,1 *cc* Normalkalilauge; abzüglich der Essigsäure, die bereits im normalen Bier vorhanden war, erforderte die secundär entstandene Essigsäure 0,55 *cc* Normalkalilauge; es treffen deshalb auf die neu gebildete Milchsäure 1,25 *cc* Normalkalilauge-Verbrauch = 0,1125 *g* Milchsäure. Noch deutlicher zeigen die Untersuchungsergebnisse der Proben 23 und 24, die von dem gleichen Sud stammen, die einseitige Zunahme der fixen organischen Säuren beim Sauerwerden, während die Essigsäure fast gar keine Vermehrung erfahren hat.

Diese Ergebnisse beweisen zur Genüge, dass beim Sauerwerden von Bieren, Landbieren, vor allem die Milchsäure eine ganz ausserordentliche Vermehrung erfahren kann, und dass man mit dieser Thatsache besonders rechnen muss bei dem neuerdings wieder empfohlenen Nachweis einer Neutralisation durch Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdämpfen vor und nach dem Ansäuern. Hierüber soll im folgenden Theil auf Grund noch anderweitig angestellter Versuche berichtet werden.

3. Der Nachweis neutralisirter Biere.

Ueber diesen Gegenstand habe ich in einem Vortrage auf der 14. Versammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Bayreuth [1]) im Jahre 1895 eingehendere Mittheilungen gemacht und zum quantitativen Nachweis eines solchen Zusatzes eine Methode empfohlen, die darauf beruht, dass aus dem Biere die beim Veraschen zu Umsetzungen Anlass gebenden Phosphate der alkalischen Erden und Alkalien, und zwar erstere durch Ammoniakzusatz, letztere durch Blei-

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 303.

essig entfernt werden. Um nun die an die Alkalien gebundene Phosphorsäuremenge zu kennen und diese — beim Behandeln mit Bleiessig wird essigsaures Kali gebildet, das in der Asche als kohlensaures Salz vorhanden ist und titrirt wird — von der Gesammtalkalinität — die beim Neutralisiren saurer Biere gebildeten Salze der Milch- und Essigsäure, sowie das aus dem phosphorsauren Kali gebildete essigsaure Kali sind als Carbonate vorhanden — der aus der vom Blei befreiten und eingedampften Flüssigkeit erhaltenen Asche in Abzug zu bringen, ist in dem Filtrate des mit Ammoniak behandelten Bieres eine genaue Phosphorsäurebestimmung vorzunehmen. Diese Methode hat gute Resultate ergeben, allein dieselbe erfordert einen etwas längeren Zeitaufwand, und dann muss die Phosphorsäurebestimmung peinlichst genau und doppelt vorgenommen werden, um Fehler auszuschliessen. Ich habe deshalb weitere Versuche zur Vereinfachung dieses Nachweises, das heisst der quantitativen Bestimmung der Neutralisationsmittel angestellt; vor allem sollte die Bestimmung der Phosphorsäure in Wegfall kommen, es sollten die durch die Neutralisationsmittel gebildeten organisch-sauren Salze auf andere Weise isolirt und bestimmt werden. Darüber will ich später berichten; vorläufig müssen auch die neuerdings noch weiter empfohlenen Methoden für den gleichen Zweck Erwähnung finden.

Eine sehr brauchbare Methode zum qualitativen Nachweis hat E. Prior[1]) mitgetheilt. Es werden hier die einzelnen Säuregruppen, die sauren Phosphate, die flüchtigen Säuren und die fixen organischen Säuren getrennt bestimmt. Während in normalen Bieren die zur Neutralisation der Phosphate erforderliche Menge $^1/_{10}$-Normalkalilauge stets erheblich höher ist als die für die Neutralisation der fixen und flüchtigen Säuren zusammen gebrauchte, ist bei sauren, stichigen und neutralisirten Bieren für die Neutralisation der organischen Säuren (fixen und flüchtigen) stets mehr Lauge nöthig als für die Phosphate. Es ist also jedes Bier, dessen Acidität unter der für normales Bier angenommenen höchsten Grenze liegt, der Neutralisation verdächtig, wenn bei der Bestimmung der einzelnen Säuregruppen zur Neutralisation der fixen und flüchtigen organischen Säuren zusammen mehr $^1/_{10}$-Normallauge erforderlich ist als zur Neutralisation der sauren Phosphate. Dass die angegebene qualitative Vorprüfung, die Eigenschaft der Asche, beim Behandeln

[1]) Chem. u. Physiolog. des Malzes u. Bieres, Leipzig 1896, S. 79 u. 570.

mit Säuren aufzubrausen, wenn ein neutralisirtes Bier vorliegt, recht oft im Stiche lässt, und ein Aufbrausen auch bei neutralisirten Bieren unterbleiben kann, habe ich schon in meiner I. Abhandlung erwähnt und auch die Gründe auseinandergesetzt.

A. Ott[2]) empfiehlt das bekannte Verfahren der Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom, und zwar vor und nach dem Zusatz von Phosphorsäure. Ott schreibt: »Ist das Bier etwa mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird sich ein solcher Zusatz unter gewissen Umständen schon bei der Titration mit Normalalkali und dem Vergleiche der mit rothem und blauem Lackmuspapier erhaltenen Resultate mehr oder weniger bemerkbar machen. Mit Sicherheit aber kann dieser Zusatz durch Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom für sich, sowie unter Zugabe von etwas Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure erkannt werden.« Man kann dabei nach Ott in zweierlei Weise verfahren:

I. »Man destillirt gleiche Quantitäten des Bieres (z. B. je 100 *cc*) zuerst

a) für sich und dann

b) nach Hinzufügen von etwas Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure in ganz gleicher Weise. Die Destillate werden von Kohlensäure befreit, nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $^1/_{10}$-Normalalkali titrirt, und die erhaltenen Zahlen mit einander verglichen. War das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird bei b eine grössere Zahl zum Vorschein kommen als bei a.

II. 100 oder 50 *cc* des Bieres werden im Wasserdampfstrom destillirt, mehrmals je 100 *cc* des Destillates getrennt aufgefangen und wie oben angegeben titrirt. Jedes folgende Destillat enthält weniger Essigsäure, als das vorhergegangene und bedarf daher weniger $^1/_{10}$-Normalalkali. Nun versetzt man das Bier mit etwas (1 *cc*) Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure und destillirt

---

2) Zeitschr. ges. Brauwesen 1897, XX, 668.

weiter. Das nächste Destillat (100 *cc*) wird nun, wenn das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt war, einen auffallend hohen Gehalt an Essigsäure zeigen, einen höheren als das unmittelbar vorausgegangene Destillat Auf solche Art lässt sich auch eine g e r i n g e M e n g e eines Neutralisationsmittels noch erkennen.«

Diese Methode basirt auf der Voraussetzung, dass die beim Sauerwerden entstehenden oder entstandenen Säuren aus Essigsäure bestehen. Dass dem nur in wenigen Fällen so ist, zeigen die von mir in Tabelle 3 mitgetheilten Untersuchungsergebnisse einer grossen Anzahl saurer Biere; in fast allen diesen Bieren ist die Milchsäure weitaus vorherrschend, und in vielen ist die Essigsäure in einer Menge vorhanden, wie wir sie auch in ganz normalen Bieren finden. Von den mitgetheilten 45 Proben zeigen nur die Proben 4, 5, 14, 17, 18, 21, 27 einen solchen Essigsäuregehalt, dass im Falle einer stattgehabten Neutralisation diese möglicherweise bei der Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure zu erkennen gewesen wäre. Wie bereits eingangs erwähnt, wird die saure Reaction eines normalen Bieres veranlasst durch das Vorhandensein von sauren Phosphaten, Milchsäure und Spuren Essigsäure; die übrigen in Spuren vorhandenen Säuren kann man wohl ausser Acht lassen. Wird das Bier sauer, dann wird, wie die Beispiele aus der Praxis zeigen, in den allermeisten Fällen die Milchsäure, häufig sogar erheblich, vermehrt. Beim Abstumpfen der Säuren in einem sauren Biere durch Neutralisationsmittel, durch doppeltkohlensaures Natron, wird nun nicht die ganze vorhandene Säure abgestumpft, im Gegentheil, meistens wird nur ein verhältnissmässig geringer Natronzusatz gemacht, und neutralisirte Biere mit einem Gesammtsäuregehalt von etwa 1 *cc* Normalalkaliverbrauch für 100 *cc* Bier und darunter sind nicht häufig; dass wir in unserer Anstalt einmal ein Bier zur Untersuchung erhielten, das derart neutralisirt war, dass das Bier alkalisch reagirte, habe ich seiner Zeit schon mitgetheilt; solche Fälle sind aber ganz vereinzelt, und sind die Folge einer Unachtsamkeit oder absoluten Unwissenheit des Wirthes. Die folgenden Zahlen der vorhandenen Säuremengen in neutralisirten Bieren, die zur Untersuchung vorlagen, beweisen, dass der Säuregehalt in der Mehrzahl dieser Proben kein auffallend niedriger ist; selbstverständlich zeigen auch einige Proben niedrige Säurewerthe.

Tabelle IV.

No.	Gesammtsäure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Flüchtige Säure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Essigsäure g	Asche	Asche aus 100 cc Bier verbraucht an Cubikcentimetern Normalsäure	Berechneter Zusatz $NaHCO_3$ in 100 l	Bemerkungen
1	3,4	0,36	0,0216	0,3178	1,8	110 g	
2	0,9	0,77	0,0462	0,328	2,0	84 g	
3	2,9	0,8	0,048	0,23	0,8	—	
4	alkalische Reaction	0,48	0,0288	0,356	4,2	268 g	Asche brauste mit Säuren
5	2,1	0,64	0,0384	0,272	1,7	58 g	
6	1,8	1,18	0,0708	0,318	1,2	82 g	
7	0,8	0,66	0,0396	0,290	2,68	152 g	Asche brauste mit Säuren
8	1,5	0,66	0,0396	0,282	1,0	—	
9	2,7	0,54	0,0324	0,40	2,4	100 g	Asche brauste mit Säuren
10	1,4	—	—	0,29	1,48	126 g	
11	1,4	—	—	0,25	1,08	—	
12	1,4	0,94	0,0564	0,328	1,24	—	
13	7,1	2,0	0,120	0,244	2,0	85 g	Asche brauste mit Säuren
14	1,7	—	—	0,280	2,0	95 g	
15	3,1	0,44	0,0264	0,285	1,8	75 g	
16	1.8	0,6	0,024	0,268	1,2	—	

Aus diesen Zahlen ergibt sich daher, dass immer noch ein verhältnissmässig hoher Säuregehalt von nicht abgesättigten Phosphaten, Milchsäure, Essigsäure vorhanden ist, oder vorhanden sein kann. Ferner werden bei Zusatz von Lauge oder anderen Alkalien zu einer freie Säure und primäre Phosphate enthaltenden Flüssigkeit, wie E. Prior[1]) hervorhebt, nicht etwa erst die freien Säuren und dann erst die Phosphate neutralisirt, man hat sich vielmehr zu denken, dass, wenn auch im ersten Augenblick bei Zusatz von Lauge freie Säure gebunden wird, sich mehr oder weniger von dem entstandenen Salz mit dem primären

[1]) Bayer. Brauer-Journ. VIII, 361 ff.

Phosphat wieder umsetzt unter Bildung von secundärem Phosphat und freier Säure; deshalb kann auch aus Gemischen von Kaliumacetat und primärem Kaliumphosphat freie Essigsäure abdestillirt werden. Wird nun ein Bier von der Beschaffenheit, wie solche die in Tabelle IV aufgeführten Biere zum Theil zeigen, direct ohne Phosphorsäurezusatz im Wasserdampfstrom destillirt, so ist ersichtlich, dass die geringe vorhandene Menge von dem beim Neutralisiren gebildeten essigsauren Natron durch die noch vorhandenen freien Säuren, besonders Milchsäure, und durch die nicht vollständig in secundäre Phosphate umgewandelten sauren Phosphate, unbedingt entweder ganz oder theilweise zersetzt, und die frei gemachte Essigsäure direct in's Destillat übergeführt werden muss. Ich weise nochmals auf den Gehalt an Essigsäure in den sauren Bieren in Tabelle III hin, um zu zeigen, wie gering derselbe in vielen sauren Bieren sein kann; wir finden hier Zahlen, die auch in normalen Bieren vorkommen; würde sogar die ganze vorhandene Essigsäuremenge gebunden, so müsste diese doch ganz oder theilweise durch die noch vorherrschenden sauren Phosphate und die Milchsäure beim Destilliren zersetzt werden. Dies haben Versuche, mit Bieren ausgeführt, bewiesen, und weitere Versuche mit Lösungen von essigsaurem Natron, sauren Phosphaten und Milchsäure bestätigt.

Es wurden zu diesem Zwecke von einem normalen Biere mit einem Gesammtsäuregehalt von 1,3 *cc* Normalalkaliverbrauch für 100 *cc* Bier zuerst die flüchtigen Säuren abdestillirt, und zwar wurden für das Destillat aus 50 *cc* Bier 1,2 *cc* $^1/_{10}$-Normalalkali verbraucht. Dieses Bier, dessen Säure jetzt lediglich aus sauren Phosphaten und fixen organischen Säuren (Milchsäure) bestand, erhielt nun einen Zusatz von 10 *cc* einer Lösung von essigsaurem Kali von genau bekanntem Gehalte (die 10 *cc* enthielten eine 6,6 *cc* $^1/_{10}$ KOH entsprechende Essigsäuremenge), worauf abermals im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Dieses Destillat verbrauchte zur Neutralisation 3,6 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Es zeigt sich also mit aller Sicherheit, dass die im Biere vorhandenen Phosphate und die Milchsäure, wie ja vorauszusehen war, im Stande sind, einen ganz wesentlichen Theil des essigsauren Kalis bei der directen Destillation bereits zu zersetzen, so dass bei diesem Biere, obwohl dasselbe nur eine geringe Menge Normalkalilauge zur Neutralisation verbrauchte, also wenig saure Phosphate und Milchsäure enthielt, bei der directen Destillation schon ein Destillat erhalten werden konnte, das 4,8 *cc* $^1/_{10}$ KOH zur

Neutralisation erforderte; das nach Phosphorsäurezusatz gewonnene Destillat verbrauchte 3,5 *cc* $^1/_{10}$ KOH. Es ist also ersichtlich, dass bei der directen Destillation mehr flüchtige Säuren erhalten wurden wie bei der nach Säurezusatz, und dass die Neutralisation übersehen worden wäre. Zu den Zahlen muss ich bemerken, dass das Destillat bei der directen Destillation des normalen Bieres 1,2 *cc*, das nach Phosphorsäurezusatz 1,6 *cc* $^1/_{10}$ KOH erforderte (50 *cc* Bier — 200 *cc* Destillat). Andere 50 *cc* des gleichen Bieres, ebenfalls die gleichen Mengen essigsauren Kalis (10 *cc* = 6,6 *cc* $^1/_{10}$ KOH) enthaltend, wurden noch mit 0,05 *cc* Milchsäure (= 0,5 *cc* Normalkalilauge) versetzt und direct im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat verbrauchte 6,7 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge; zieht man 1,2 *cc* als Verbrauch für die flüchtigen Säuren ab, so bleiben 5,5 *cc* $^1/_{10}$ KOH übrig; es ist also der weitaus grösste Theil des essigsauren Kalis zersetzt worden. Ein weiterer Versuch bestand darin, dass 50 *cc* Wasser, das 5 *cc* essigsaurer Kalilösung (6,3 *cc* $^1/_{10}$ KOH entsprechend) enthielt, im Wasserdampfstrom direct destillirt wurde; das Destillat reagirte neutral; nun wurde zu dem Rückstande im Destillationskolben 0,1 *cc* Milchsäure (= 1 *cc* Normalkalilauge) zugesetzt und wieder destillirt; das I. Destillat verbrauchte 4 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ein zweites 1 *cc* $^1/_{10}$ KOH, abermals ein Beweis, dass geringe Mengen freier Säuren (Milchsäure) das essigsaure Salz bei der Destillation zersetzen. — Weiter kommt noch die bekannte Thatsache in Betracht, die ich durch meine gewonnenen Untersuchungsresultate nur wieder bestätigen kann, dass man beim directen Destilliren im Wasserdampfstrom die vorhandene freie Essigsäuremenge nie das erstemal vollständig in's Destillat bekommt, obwohl von 50 *cc* 200 *cc* Destillat gewonnen wurden; bei erneuter Destillation werden stets weitere Essigsäuremengen erhalten. Das Gleiche gilt selbstverständlich auch bei der Destillation der gebundenen Essigsäure unter Phosphorsäurezusatz. Von normalem Bier (50 *cc*) wurden die flüchtigen Säuren in der bekannten Weise abdestillirt, und zwar zweimal je 200 *cc*,

der I. Versuch erforderte = 1,8 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge,
der II. Versuch erforderte = 0,6 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge,

nun wurden 5 *cc* der essigsauren Kalilösung (= 6,3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge) dazu gegeben und nach Phosphorsäurezusatz wieder destillirt:

I. Destillat = 5 *cc* $^1/_{10}$ KOH,
II. Destillat = 1 *cc* $^1/_{10}$ KOH.

Weiter wurden 5 *cc* der gleichen essigsauren Kalilösung und 5 *cc* milchsaurer Kalilösung mit Wasser zu 50 *cc* aufgefüllt und nach Phosphorsäurezusatz im Wasserdampfstrom destillirt.

I. Destillat = 4,1 *cc* $^1/_{10}$ KOH,

II. Destillat = 1,7 *cc* $^1/_{10}$ KOH.

Endlich muss auch noch berücksichtigt werden, dass beim Destilliren normaler Biere nach Phosphorsäurezusatz grössere Mengen flüchtiger Säuren gefunden werden als beim directen Destilliren; dies hat schon W. Stenner beobachtet. So verbrauchte ein Bier bei der directen Destillation für's Destillat 2,4 *cc*, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure 3,2 *cc* $^1/_{10}$ Normalkalilauge (für 100 *cc* Bier). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen können aber, wie ebenfalls Stenner hervorhebt, nochmalige Zersetzungen eintreten, wobei wiederum flüchtige Säure auftritt, und die Resultate nochmals beeinflusst werden. Diese Fehler werden durch Anwendung der Prior'schen Methode zur Trennung und Bestimmung der Säuregruppen durch die Destillation im luftverdünnten Raum vermieden. Durch alle diese Versuche im Zusammenhange mit den Untersuchungsergebnissen der aus den Landbrauereien stammenden, sauer gewordenen Biere und unter Berücksichtigung der anderen erwähnten Thatsachen ist wohl zur Genüge bewiesen, dass bei der Mehrzahl solcher sauer gewordenen und dann neutralisirten Biere diese angegebene Art des Nachweises der Neutralisation durch Destillation der Biere mit Wasserdampf vor und nach Säurezusatz recht häufig gänzlich im Stiche lässt, und auch nicht zum qualitativen Nachweis empfohlen werden kann. — Wie ich im Verlaufe der Mittheilungen schon zu erwähnen Veranlassung hatte, habe ich auch eine Reihe von Versuchen angestellt, um meine seinerzeit angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung von Neutralisationsmitteln im Biere derart zu vereinfachen, dass wenigstens die Bestimmung der Phosphorsäure in Wegfall käme. Ich habe die verschiedensten Wege versucht, um die Phosphate auszufällen und deren störenden Einfluss beim Veraschen des eingedampften Bierextractes aufzuheben, da bei der quantitativen Bestimmung der zugesetzten Menge des Neutralisationsmittels die Phosphate nicht zugegen sein dürfen. Allein die Resultate, die ich erhielt, waren sämmtlich unbrauchbar. Ich versuchte die Phosphate durch Zinksulfat, Baryumchlorid, Aetzbaryt, Silbersalze etc. zu entfernen, allein die Entfernung der überschüssigen, zugesetzten Reagentien, die Entstehung und Bildung

von wieder beim Veraschen zersetzend auf die Carbonate einwirkenden Verbindungen und dergleichen waren es, die ein sicheres Resultat nicht erzielen liessen. Ich habe weiterhin die schon früher versuchte Isolirung der durch die Neutralisation gebildeten Salze (milchsaures und essigsaures Natron) neuerdings auf verschiedene Weise vorgenommen mit Aceton, Methylalkohol, zinksulfathaltigem Methylalkohol zur gleichzeitigen Entfernung der Phosphate, allein aus allen diesen Versuchen war nur das Eine zu entnehmen, dass ein Erwärmen, Concentriren des Bieres, bevor die Phosphate entfernt sind, stets vermieden werden muss, da schon hierdurch Veränderungen und Umschiebungen eintreten können. Zudem würde, auch wenn letztgenannter Weg der Isolirung der organischsauren Salze zum Ziele geführt hätte, doch eine quantitative Bestimmung des Zusatzes niemals möglich werden, da ja der von sauren Phosphaten verbrauchte Theil des Neutralisationsmittels der Bestimmung sich entziehen würde. Es bleibt also nur, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung des zugesetzten Neutralisationsmittels handelt, der von mir angegebene Weg übrig, der nur in Folge der Bestimmung der Phosphorsäure mehr Zeitaufwand erfordert; weiter ist aber noch zu erwähnen, dass ja diese Bestimmung nur in seltenen Fällen vorzunehmen ist, wenn die qualitative Prüfung einen solchen Zusatz vermuthen lässt. Ein sehr brauchbares Orientirungsmittel, ob eine Neutralisation stattgefunden hat oder nicht, bietet uns nämlich die Alkalinität der Asche; diese Vorprüfung ist zudem um so schätzbarer, weil die Bestimmung des Aschengehaltes ja so wie so bei jeder Bieranalyse vorzunehmen ist.

Seit längerer Zeit habe ich sowohl in Bieren, die uns zur Untersuchung vorgelegt wurden, als auch in solchen aus grossen Brauereien stammenden die Bestimmung der Alkalinität der Asche vorgenommen und gefunden, dass die Asche aus 100 *cc* Bier, selbst in stark eingebrauten Bieren, nie mehr wie 0,3 *cc* Normalsäure verbraucht. Zweckmässig verascht man in bekannter Weise 50 *cc* Bier, gibt zur Asche 10 *cc* $^{1}/_{10}$-Normalschwefelsäure, spült mit heissem Wasser in ein Becherglas und erhitzt schwach 20 Minuten, nachdem man zum Verhüten des Stossens eine Platinspirale hinzugegeben hat. Man titrirt nach dieser Zeit die nicht verbrauchte Säure mit $^{1}/_{10}$ Normalkalilauge zurück. Nachstehend theile ich die Ergebnisse der in einer Anzahl Biere vorgenommenen Untersuchungen mit:

Tabelle V.

Bezeichnung	Aschengehalt in %	Asche aus 100 *cc* Bier verbraucht Cubikcentimetern Normalsäure	Bezeichnung	Aschengehalt in %	Asche aus 100 *cc* Bier verbraucht Cubikcentimetern Normalsäure	
A. Landbiere:			*B. Biere aus grossen Brauereien:*			
I	0,285	0,21	I	0,226	0,2	
II	0,255	0,23	II	0,241	0,25	
III	0,259	0,22	III	0,219	0,20	
IV	0,201	0,20	IV	0,220	0,20	
V	0,196	0,20	V	0,215	0,20	
VI	0,180	0,20	VI	0,286	0,30	Bockbier mit 2 Würze %
VII	0,196	0,20	VII	0,206	0,20	
VIII	0,190	0,21	VIII	0,184	0,20	
IX	0,232	0,28	IX	0,226	0,20	
X	0,194	0,20	X	0,198	0,20	
XI	0,204	0,25	XI	0,23	0,25	
XII	0,193	0,20	XII	0,25	0,22	
XIII	0,194	0,20	XIII	0,21	0,24	
XIV	0,24	0,15	XIV	0,198	0,22	
XV	0,244	0,24	XV	0,235	0,24	
XVI	0,200	0,24	XVI	0,240	0,26	
XVII	0,224	0,28	XVII	0,236	0,25	
XVIII	0,196	0,30	XVIII	0,243	0,22	
XIX	0,232	0,25	XIX	0,219	0,20	
XX	0,244	0,26	XX	0,25	0,26	
XXI	0,224	0,25	XXI	0,22	0,22	
XXII	0,234	0,25	XXII	0,26	0,20	
XXIII	0,26	0,25	XXIII	0,24	0,22	
XXIV	0,216	0,20	XXIV	0,30	0,3	Bockbier mit 1 Würze %
XXV	0,207	0,22	XXV	0,22	0,21	

Als neutralisirt erkannte Biere wiesen folgende Zahlen auf:

Tabelle VI.

No.	Asche in %	Asche verbraucht Cubikcentimeter Normalsäure	No.	Asche in %	Asche verbraucht Cubikcentimeter Normalsäure
1	0,3178	1,8	14	0,280	2,0
2	0,328	2,0	15	0,285	1,8
3	0,23	0,8	16	0,268	1,2
4	0,356	4,2	17	0,375	1,6
5	0,272	1,7	18	0,312	0,7
6	0,318	1,2	19	0,325	0,8
7	0,290	2,68	20	0,256	0,9
8	0,282	1,0	21	0,28	0,85
9	0,40	2,4	22	0,27	0,65
10	0,29	1,48	23	0,29	1,30
11	0,25	1,08	24	0,30	1,3
12	0,328	1,24	25	0,26	0,75
13	0,244	2,0			

Vorgenommene Bestimmungen der Alkalinität der Asche aus Bieren, die unter Ammoncarbonatzusatz eingedampft waren, ergaben die gleichen Resultate, ebenso wurde dasselbe Ergebniss gewonnen, wenn die wässerige Aschenlösung vor dem Säurezusatz durch Einleiten mit Kohlensäure behandelt worden war.

Dass diese Methode zur quantitativen Bestimmung eines Zusatzes nicht Verwendung finden kann, habe ich in meiner ersten Abhandlung bereits erwähnt und hierfür die Gründe angegeben; es wird hierbei die zugesetzte Menge niemals vollständig wieder gefunden; die nachstehend verzeichneten, wiederholt angestellten Versuche zeigen dies:

Tabelle VII.

	Aschengehalt in %	Verbrauch an Cubikcentimetern Normalsäure		Aschengehalt in %	Verbrauch an Cubikcentimetern Normalsäure
Bier I normal	0,226	0,2	Dasselbe Bier + 1 cc Normalkalilauge . .	0,312	0,7
Dasselbe Bier + 2 cc Normalkalilauge . .	0,375	1,6	Dasselbe Bier + 3 cc Normalkalilauge . .	0,441	2,3
Bier II normal	0,226	0,2	Bier IV normal . . .	0,219	0,2
Dasselbe Bier + 2 cc Normalkalilauge . .	0,365	1,5	Dasselbe Bier + 1,6 cc Normalkalilauge . .	0,325	0,8
Bier III normal . . .	0,241	0,2			

Kurz lässt sich zum Schlusse der wesentliche Inhalt der in vorliegender Abhandlung niedergelegten Beobachtungen und Erfahrungen in folgenden Sätzen wiedergeben:

I. Bei dem Sauerwerden von Bieren, und zwar besonders von solchen aus Landbrauereien, die im Winter eingebraut bis in den Herbst hinein zum Ausschank kommen, ist die Säurezunahme häufig auf eine stark vermehrte Milchsäurebildung zurückzuführen, zumal, wenn bei der Herstellung, besonders aber bei der Aufbewahrung der Biere, die so nothwendige Reinlichkeit ausser Acht gelassen wird. Derartige Biere lassen dann auch unter dem Mikroskope die meist reichliche Anwesenheit von Milchsäurebakterien erkennen. Die Essigsäure ist in vielen dieser sauer gewordenen Biere keineswegs in auffallender Weise vermehrt, ja in manchen derselben nur in einer auch in normalen Bieren vorkommenden Menge zugegen.

II. Die zum qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere angegebene und empfohlene Methode der Bestimmung der flüchtigen Säuren vermittelst Destillation im Wasserdampfstrom vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, wobei ein vermehrter Gehalt an flüchtigen Säuren — Essigsäure — im zweiten Destillate gegenüber der geringeren Menge im ersten Destillate auf stattgehabte Neutralisation schliessen lassen würde, ist nicht zu empfehlen; dieselbe kann vielmehr bei den hier ausschliesslich in Betracht kommenden Bieren sogar vollkommen im Stiche lassen, da einerseits stets noch vorhandene saure Phosphate und freie Milchsäure, die, wie die Ergebnisse der Untersuchung gezeigt

haben, häufig in vorherrschender Menge beim Sauerwerden entsteht, die geringen Mengen essigsauren Natrons bei der directen Destillation bereits zersetzen, und andrerseits beim Destilliren nach Säurezusatz das Destillat auch normaler Biere abermals flüchtige Säure enthält. Ausserdem kommen noch die erörterten sonstigen Einflüsse bei der Destillation nach der Landmann'schen Methode hier in Betracht.

III. Für den qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation gibt die Prior'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 *cc* Normalsäure zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an Normalsäure für die Asche aus 100 *cc* Bier lässt auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliessen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann durch die von mir angegebene Methode vorgenommen werden.

Ermittlung der corrodirenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommender Agentien auf die technisch wichtigsten Metalle und deren Legirungen.

Von

A. Gawalowski.

Von den Agentien gelangten zur Verwendung: Mineral-Rohöl (Rohpetroleum aus Rumänien), raffinirtes Mineralschweröl (Mineralschmieröl), raffinirtes Rüböl (vegetabilisches Maschinenöl) sauere vergohrene Maische, Speiseessig:

A. Das Mineral-Rohöl war von tiefbrauner Farbe, intensivem Erdölgeruch und hatte ein specifisches Gewicht von 0,905, einen Entflammungspunkt von 18° C. und folgende Zusammensetzung:

Leuchtöle, bis 300° übergehend . .	20,9 %
Vulcanöle	14,7 %
Paraffin (von 56° Schmelzpunkt) .	6,0 %
Goudrons	34,1 %
Gase und Verluste (analytischer Rest)	24,3 %.

Den Gehalt an organischem Schwefel habe ich mit 0,608 % gefunden.

Das Oel wurde mir aus Rumänien in einer grossen Blechkanne eingeschickt, war circa 10 Tage unterwegs, weshalb die Ermittelung der Reaction, welche ich als neutral befunden habe, nicht verlässlich ist.

B. Das raffinirte Schweröl war von hell-citrongelber Farbe, mildem Petrolgeruch, hatte ein specifisches Gewicht von 0,892 und reagirte vollkommen neutral, enthielt aber trotzdem Spuren von an Alkali gebundenen Antheilen.

C. Das Rüböl, gewöhnliche Handelswaare, war neutral, gänzlich entsäuert.

D. Die vergohrene Maische reagirte stark sauer und enthielt reichliche Mengen der diversen Gährungssäuren: Essigsäur eund Milchsäure; ausserdem Alkohol, Eiweissstoffe und Mineralsalze.

E. Der Essig stammte aus einer Holzessigfabrik, enthielt 4 % Essigsäure und Spuren empyreumatischer Substanzen.

Nachstehende Metalle und Legirungen wurden in die Untersuchung einbezogen: Blei, Kupfer, Eisen, Nickel, Aluminium, Zink, Zinn, Argentan, Messing, Phosphorbronce. Das Rohpetrol und Schweröl liess ich je 18 Stunden bei constant 100° C., das Rüböl bei derselben Temperatur 24 Stunden, die Gährmaische 5 Tage bei constant 40° C. und den Speiseessig durch 3 Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (circa 18°) auf vorher im Exsiccator kalt getrocknete, dann gewogene Streifen obiger Metalle und Legirungen einwirken. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeiträume wurden die Streifen mit chemisch reinem Benzin, Wasser, absolutem, mit Magnesiumsubcarbonat entsäuertem Alkohol und säurefreiem Aether gereinigt, abermals bis zu constantem Gewicht kalt getrocknet und gewogen. In jenen Fällen, wo die Metallstreifen sich nachträglich als blank erwiesen, wurden die Wägungsresultate direct zur Berechnung der Corrosionswirkung benutzt. Die angelaufenen Metallstreifen habe ich nachher noch auf ihren Sauerstoffgehalt (Reduction im Wasserstoffstrome und Wägung des erhaltenen Wassers) geprüft. Aus dem auf solche Weise gefundenen Gehalte an Oxydationssauerstoff berechnete ich die jeweilige Menge an oxydirtem Metall und brachte dessen Quantum von dem Restgewicht des Metalles in Abzug.

Eine stattgefundene Oberflächenoxydation wurde constatirt bei: Kupfer, Eisen, Zinn, Argentan, Messing und Phosphorbronce in Folge Einwirkung von Rüböl. Ferner bei: Kupfer durch Gährmaische und endlich bei: Argentan und Messing durch Speiseessig.

Die Wägungscorrectur b e i d e n M e t a l l e n wurde, wie erwähnt, stöchiometrisch aus dem Sauerstoff berechnet. Bei den Legirungen wurde aus der procentualen Zusammensetzung der betreffenden Legirung vorher ein Atomfactor und hieraus und aus dem gefundenen Sauerstoff die Menge der oxydirten Legirungsmasse berechnet.

Wohl ist ein solcher Vorgang nicht ganz correct, da zum Beispiel bei der Einwirkung von Rüböl auf Messing das Zink der Legirung früher und stärker angegriffen wird als das Kupfer; doch dürfte der von mir eingeschlagene Weg der Correcturberechnung immerhin t e c h n i s c h genügend genaue Resultate geben, und für technische Zwecke ist ja diese Arbeit bestimmt.

Bei den nachfolgenden Zusammenstellungen der Resultate werde ich der Kürze halber für die einwirkenden Agentien die eingangs vorgesetzten Buchstaben A—E und für die Metalle, respective Legirungen, römische Ziffern benutzen und gelten für

Blei,	welches ich mit einem spec. Gew.	=	11,37	befunden	habe,	I
Kupfer,	« « « « « «	=	8,95	«	«	II
Eisen,	« » » « « «	=	7,79	«	»	III
Nickel,	« « « « « «	=	8,90	«	«	IV
Aluminium,	« « « « « «	=	2,69	«	«	V
Zink,	« « « « « «	=	7„10	«	«	VI
Zinn,	« « « « « «	=	7,23	«	«	VII
Argentan,	« « « « « «	=	8,52	«	«	VIII
Messing,	« « « « « «	=	8,23	«	«	IX
Phosphorbronce,	welche « « « « «	=	8,73	«	«	X

Ich bemerke noch zur Aufklärung hinsichtlich der gefundenen specifischen Gewichte, dass ich, was die Metalle anbetrifft, keine chemisch reinen elementaren Metallpräparate, sondern H a n d e l s w a a r e in die Untersuchung einbezogen habe, da ich von dem Standpunkte ausging, ob und für welche Industrien sich dies oder jenes Metall am besten eignet.

Von den Legirungen gilt das eben Gesagte eo ipso. Auf Grundlage der von mir durchgeführten Untersuchungen tritt ein Verlust an Material (Metall oder Legirung) ein:

Durch **A** auf	I	von	0,35 %
	III	«	0,06 %
	VI	«	0,14 %
	VIII	«	0,08 %
	IX	«	0,08 %
	X	«	0,26 %.

Demnach wird durch Petrolrohöl das Blei, die Phosphorbronce und das Zink am stärksten, Argentan und Messing schon weniger, und Eisen sehr gering angegriffen, während Kupfer, Nickel, Aluminium und Zinn sich als total widerstandsfähig erwiesen.

Durch **B** wurde bei	X	ein	Verlust	von	0,26 %
	V	«	«	«	0,14 %
	VI	«	«	«	0,10 %
	VII	«	«	«	0,03 %
	IV und VIII	«	«	«	0,02 %

constatirt. Also wird Phosphorbronce durch raffinirtes Mineralschweröl stark angegriffen; geringer ist dessen corrodirende Einwirkung auf Aluminium und Zink, am geringsten auf Zinn, Nickel und Argentan, intact bleibt Blei, Kupfer, Eisen und Messing.

Durch **C** wurde bei	II	ein	Verlust	von	0,97 %
	X	«	«	«	0,96 %
	IX	«	«	«	0,48 %
	VIII	«	«	«	0,42 %
	VI	«	«	«	0,23 %
	IV	«	«	«	0,04 %
	I	«	«	«	0,03 %
bei	III und VII	. . . .			spurenweiser Material-

verlust constatirt, während C auf V gar nicht einwirkt.

Demgemäss corrodirt das Rüböl metallisches Kupfer und die Phosphorbronce ungemein stark, ausserdem ziemlich stark Messing und Argentan, geringer das Zink, sehr gering das Nickel und Blei, fast gar nicht das Eisen und Zinn. Als total widerstandsfähig gegen Rüböl hat sich Aluminium erwiesen.

Durch **D** wurde	VI	um	0,88 %
	II	»	0,24 %
	V	»	0,14 %
	III	»	0,12 %

I und VIII um 0,06 %
IV » 0,02 % Metallsubstanz vermindert. Nicht angegriffen wurde dagegen das Zinn, Messing und die Phosphorbronce, so dass die vergohrene, sauere Maische, das Zink sehr stark, Kupfer, Aluminium und Eisen etwas weniger, Blei, Argentan und Nickel sehr wenig, dagegen Zinn, Messing und die Phosphorbronce gar nicht corrodirt.

Durch Einwirkung von E trat bei:

VI ein Metallverlust von 5,05 %
IX » » » 0,98 %
X » » » 0,97 %
VIII » » » 0,96 %
II » » » 0,94 %
III » » » 0,41 %
I » » » 0,16 % ein,

wogegen IV, V und VIII intact blieben.

Dem entsprechend wird Zink schon durch 4procentigen Speiseessig geätzt und zerstört, Messing, Phosphorbronce, Argentan und Kupfer ungemein stark, Eisen sehr stark und Blei minder kräftig angegriffen, wogegen Nickel, Aluminium und Zinn sich als total widerstandsfähig gegen dieses Agens erwiesen haben.

Hieraus folgt, dass sich Kupfer, Nickel, Aluminium, Zinn und auch Eisen zur Anfertigung von Rohrleitungen, Betriebs- und Aufbewahrungsgefässen etc. für Petrol-Rohöl vorzüglich eignen, wogegen Zink weniger und Blei sehr wenig geeignet ist.

Für Raffinade-Petrolbehälter dagegen ist Blei, Kupfer, Eisen und Messing, selbst Nickel, Zinn und Argentan empfehlenswerth. Weniger geeignet hat sich Aluminium und Zink, als ungeeignet Phosphorbronce erwiesen.

Rüböl-Anlagen sollen die Benutzung von Zink, Zinn, Messing, Argentan und insbesondere Kupfer und Phosphorbronce ausschliessen, wogegen alle anderen eingangs benannten Metalle und Legirungen empfehlenswerth sind.

Industrieanlagen der Gährungsgewerbe können Zinn, Messing, Phosphorbronce und auch Blei, Nickel und Argentan, nicht aber Eisen, Aluminium und insbesondere Zink verwenden.

Essigfabriken sollen ausser Nickel, Aluminium und Zinn alle übrigen oben aufgezählten Metalle ausschliessen.

Ich setze diese Untersuchungen fort, indem ich dieselben auf die Einwirkung von Bier, Wein, Schaumwein, kohlensaurem Wasser, Seifensiederlaugen, Zuckersäften auf Metalle und Legirungen ausdehne.

Raitz b. Brünn im August 1899.

Ueber die rasche Lösung von geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure.

Von

Hugo Bornträger.

Bekanntlich löst sich Eisenoxyd (Fe_2O_3), stark geglüht, sehr schwer in Säuren. Der Analytiker kommt häufig in die Lage, Thonerde von Eisenoxyd trennen, respective das Eisenoxyd in Kiesabbränden oder caput mortuum bestimmen zu müssen.

Früher löste man solche Oxyde in Bromsalzsäure, später empfahl ich, sie mit Hülfe von Blumendraht, das heisst nascirendem Wasserstoff, zu lösen.[1])

Nunmehr habe ich ein sehr einfaches Mittel gefunden, selbst stark geglühtes Eisenoxyd spielend zu lösen, indem man demselben nämlich eisenfreies Mangansuperoxyd zusetzt; es entsteht Chlor, und dasselbe löst das Eisenoxyd sehr leicht auf.

Sonderbarer Weise löst Königswasser geglühtes Eisenoxyd nicht vollständig auf, ein Beweis, dass dasselbe den Namen Königswasser nicht verdient.

Chlor ohne Salpetersäure, ebenso nascirender Wasserstoff, respective Brom und Jod, wirken viel stärker. Man löst daher am besten das Oxyd in Salzsäure mit Hülfe von Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendem Wasserstoff. Aus obigem Grunde löst sich auch ein manganhaltiges Eisenerz besser in Salzsäure als ein manganfreies.

Hannover, im September 1899.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 170.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Trennung der Milch-, Butter- und Baldriansäure in gegohrenen Nährmedien empfiehlt Schneider[1]) die Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Butter- und Baldriansäure gehen in das Destillat über, während die Milchsäure im Rückstande verbleiben soll. Die Destillation wird unterbrochen, wenn ein geruchloses Destillat übergeht.

Das Destillat wird unter Zusatz von Calciumcarbonat zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt; es bleibt unlöslicher essigsaurer und ameisensaurer Kalk zurück. In vielen Fällen genügt es auch den Inhalt der Vorlage zu concentriren und zu filtriren. Aus dem Filtrat fällt Zinknitrat baldriansaures Zink in Form dünner Täfelchen, die oft zu stacheligen Sphäroiden zusammengelagert sind In dem vom baldriansauren Zink getrennten eingeengten Filtrate fällt Kupfernitrat die Buttersäure. Das Kupferbutyrat fällt zunächst flockig, wird aber bei Zusatz von einigen Tropfen Alkohol krystallinisch.

Das Kupferbutyrat bildet grün gefärbte, gestreckte Sechsecke, während Kupfervalerianat in dunkelgrünen rechtwinkeligen Täfelchen krystallisirt. Beide Salze können durch Ausziehen mit kaltem Wasser getrennt werden; das Kupfersalz der Baldriansäure ist schwer löslich.

Zum Nachweis der Milchsäure wird der Rückstand im Destillirkolben unter Zusatz von Zinkoxyd concentrirt. Man filtrirt heiss; aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich Zinklaktat in den bekannten Formen aus.

Zur Identificirung der Milchsäure versetzt der Verfasser einige Centigramme des Zinklaktats mit einigen Tropfen Phosphorsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. Zum Rückstand setzt man einen Tropfen Cobaltoacetat und einen Tropfen Bleiacetat. Bei verdünnten Lösungen gibt man zuerst einen

[1]) Zeitschrift f. angew. Mikroskopie 1897, S. 45; Pharm. Centralhalle **38**, 424.

Tropfen Bleiacetat hinzu, dann dampft man möglichst weit ein, die Lösung muss aber klar bleiben. Ein Körnchen Cobaltoacetat bewirkt die Fällung der Milchsäure als Cobaltobleilaktat.

Dieses Salz bildet fast farblose, sechsseitige Tafeln, die an den Ecken oft in feine Spitzen auslaufen. Die Krystalle sind schwach linksdrehend. Das Cobaltolaktat bildet ähnliche sechseckige Krystalle von röthlicher Farbe, ist aber weit schwieriger krystallisirt zu erhalten als das obige Doppelsalz.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung der Essigsäure in Gegenwart von anorganischen Salzen hat B. Blount[1]) Studien gemacht. In einem speciellen Falle handelte es sich um ein Gemenge, das im wesentlichen aus Magnesiumacetat, Magnesiumchlorid und Bleiacetat bestand.

Das Gemenge wurde mit Schwefelsäure destillirt und die übergehenden Säuren in Natronlauge aufgefangen. Die Destillation wurde fortgesetzt bis die Schwefelsäure zu rauchen anfing, um so alle Essigsäure überzutreiben. Das alkalische Destillat, essigsaures Natron, Chlornatrium und eventuell noch Natriumsulfat enthaltend, wurde fast zur Trockne eingedampft und dann mit absolutem Alkohol digerirt. Hierauf wurde filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

In's Filtrat gingen nur essigsaures Natron und das überschüssige Aetznatron. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde das Aetznatron als in Alkohol unlösliches Natriumcarbonat ausgefällt. Das nunmehr erhaltene Filtrat enthielt nur das essigsaure Natron.

Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft. Zur Reinigung wurde das essigsaure Natron aus einer kleinen Retorte nochmals mit Schwefelsäure destillirt und die übergehende Essigsäure in Barytwasser aufgefangen. Durch Einleiten von Kohlensäure in das Destillat und Filtration wurde der überschüssige Baryt entfernt. Das Filtrat, zur Trockne verdampft, ergab den reinen essigsauren Baryt, der zur Wägung gebracht wurde.

Der Verfasser hat sich durch Versuche mit bekannten Mengen von Acetaten von der allgemeinen Anwendbarkeit seiner Methode überzeugt.

---

1) The Analyst **22**, 309.

Hindernd würde nur die Gegenwart von Nitraten sein; in diesem Falle glaubt der Verfasser würde seine Methode nach vorhergegangener Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak doch zum Ziele führen.

Versuche des Verfassers, die Bestimmung der Essigsäure in der Weise vorzunehmen, dass er das Salzgemenge in Schwefelsäure löste, die Chloride mit Silbersulfat umsetzte und dann in dem Filtrate die Essigsäure durch Destillation und Auffangen in Barytwasser bestimmte, ergaben zu niedere Resultate. Es scheint hiernach, dass das Silberacetat von dem hier erhaltenen grossen Niederschlage von Chlorsilber zum Theil zurückgehalten wurde und sich nicht durch einfaches Auswaschen entfernen liess.

In der auf die Verlesung dieser Arbeit in der Society of public analysts folgenden Discussion erwähnte Hehner, dass sich die Bestimmung wohl in folgender Weise ausführen liesse. Man destillirt mit Schwefelsäure, das Destillat wird genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft und verascht. Durch Titration des gebildeten kohlensauren Salzes ergibt sich die Menge der vorhandenen Essigsäure.

Zur Zuckerbestimmung. Zur Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls bei der Zuckerbestimmung liegen wiederum einige Vorschläge vor. P. Tarulli[1]) empfiehlt das schon früher von J. Formanek[2]) angewandte Verfahren, das Kupfer in dem abgeschiedenen Kupferoxydul, respective in der abfiltrirten unverbrauchten Fehling'schen Lösung elektrolytisch zu bestimmen.

D. Sidersky[3]) schlägt vor, zwei vollkommen gleiche Mischungen von Kupfer- und Zuckerlösung herzustellen. Die eine wird alsdann wie üblich gekocht. Das Kupfer in der abfiltrirten Lösung bestimmt man durch colorimetrischen Vergleich mit der ungekochten Lösung[4]).

Franz Freyer[5]) kann die Angaben von Ambühl[6]) über die directe Wägung des abfiltrirten Kupferoxyduls bestätigen. Das einstündige Trocknen des Kupferoxyduls lässt sich vermeiden, wenn man

---

1) Mon. Scientif. 1897, S. 838, durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **19**, 151.

2) Diese Zeitschrift **30**, 64; vergl. auch dort die diesbezügliche Anmerkung.

3) Ann. Chim anal. **3**, 329; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 659.

4) Vergleiche hierzu diese Zeitschrift **33**, 240.

5) Zeitschrift für landw. Versuchswesen in Oesterr. **2**, 30; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel etc. **2**, 659.

6) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 531.

durch das heiss gewordene Röhrchen kurze Zeit Luft durchleitet. Es genügt dann 10—15 Minuten langes Trocknen.

Das von Politis[1]), Riegler[2]) und Lehmann[3]) vorgeschlagene Verfahren, das Kupfer in dem abgeschiedenen Oxydul jodometrisch nach de Haën zu bestimmen, hat L. Maquenne[4]) modificirt. Derselbe umgeht die Filtration des Oxyduls und nimmt die Titration des überschüssigen Kupferoxydes bei Gegenwart des ersteren vor. In einem 125 *cc* fassenden Kolben werden 10 *cc* Fehling'sche Lösung (nach Pasteur) und die weniger als 50 *mg* Traubenzucker enthaltende Zuckerlösung auf 30 *cc* aufgefüllt. Man erhitzt die Mischung rasch zum Kochen und erhält darin während zwei Minuten. Man kühlt ab, versetzt mit 20 *cc* (mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter) Schwefelsäure und 10 *cc* 10 procentiger Jodkaliumlösung und titrirt hierauf mit einer 2 procentigen Natriumthiosulfatlösung unter Benutzung von Stärkelösung. In gleicher Weise bestimmt man den Kupfergehalt von 10 *cc* der ursprünglichen Fehling'schen Lösung. Die Differenz im Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht dem abgeschiedenen Kupferoxydul und somit auch dem vorhandenen Zucker.

Bei der Zuckerbestimmung nach Allihn sind bekanntlich die abgeschiedenen Kupfermengen den angewandten Werthen an Zucker nicht direct proportional. Aus diesem Grunde sind die empirisch ermittelten Tabellen aufgestellt worden. G. Luff[5]) hat nun Versuche angestellt, die Bedingungen zu finden, unter welchen für Zuckerlösungen mit einem Gehalt bis zu 1 $^0/_0$ ein constantes Reductionsverhältniss besteht.

Verfasser umgeht den ungünstigen Einfluss des freien Alkalis bei der Fehling'schen Lösung durch Anwendung sodaalkalischer Kupferlösungen. Als Kupferverbindung wendet er Kupferoxyd-Kaliumcitrat an; dessen sodaalkalische Lösung ausserordentlich beständig ist. Beim längeren Kochen erleidet die Lösung keine Zersetzung; durch Papierfilter lässt sie sich heiss filtriren und durch Auswaschen vollständig aus demselben entfernen.

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 64.

2) Diese Zeitschrift **37**, 22.

3) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 311, 443 u. **38**, 462.

4) Bull. Soc. Chim. [3], **19/20**, 926.

5) Zeitschrift ges. Brauwesen **21**, 392 u. 410; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 219.

Da die Versuche fortgesetzt werden und noch keine abschliessenden Resultate geliefert haben, begnüge ich mich mit dem Hinweis auf diese Arbeit.

Die Trennung der Bernsteinsäure von Weinstein- und Milchsäure und die Bestimmung der ersten bewirken Bordas, Joulin und Raczkowski[1]) durch Ueberführung der Säuren in ihre Silbersalze. Wird eine neutrale Lösung der obigen Säuren mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so wird die Bernsteinsäure vollständig abgeschieden, die Weinsteinsäure wird nur zum Theil gefällt, während das milchsaure Silber in Lösung bleibt. Filtrirt man die gefällten Silbersalze ab und wäscht bis zum Verschwinden der Silberreaction aus, so geht auch das Silbertartrat in Lösung, und auf dem Filter verbleibt das reine bernsteinsaure Silber. Man spritzt den Niederschlag in ein Becherglas, fügt überschüssige $^1/_{10}$ Normal-Natriumchloridlösung hinzu und bestimmt den Ueberschuss an letzterer mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Benutzung von neutralem chromsauren Kali als Indicator. Die Differenz der angewandten Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ Normallösungen mit 0,0059 multiplicirt entspricht der vorhandenen Menge Bernsteinsäure.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung von Farben und gefärbten Lebensmitteln. L. Grünhut[2]) bespricht in einer grösseren Abhandlung zunächst die Prüfung im Sinne des Farbengesetzes vom 5. Juli 1887. Er weist darauf hin, dass die qualitative Untersuchung auf sämmtliche der im Farbengesetz genannten Metallgifte selbstverständlich sich ohne weiteres mit dem amtlich vorgeschriebenen Verfahren zum Nachweis von Arsen und Zinn[3]) verbinden lässt.

Für die Untersuchung gefärbter Nahrungs- und Genussmittel schreibt diese Anleitung die anzuwendende Substanzmenge vor. Handelt es sich

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1898, S. 417, durch The Analyst **23**, 236.

[2]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 563.

[3]) Diese Zeischrift **27**, 471.

jedoch um die Prüfung eines Farbstoffes, so ist die Menge des Ausgangsmateriales in das Ermessen des Chemikers gestellt. Der Verfasser empfiehlt, in solchen Fällen dem Gutachten stets einen Vermerk über die angewandte Substanzmenge einzufügen.

Der Hauptheil von Grünhut's Abhandlung beschäftigt sich mit dem Nachweis der drei organischen Farbstoffe, welche durch das Farbengesetz verboten sind, also der Pikrinsäure, des Gummi-Gutti und des Corallins.

Für den Nachweis der Pikrinsäure benutzt man als ersten orientirenden Versuch immer einen Färbeversuch mit Seide. Handelt es sich um die Untersuchung eines Farbstoffes, der in Substanz vorliegt, so kocht man ihn mit Wasser aus, filtrirt von ungelöst gebliebenen Antheilen ab und bringt in die erkaltete, klar filtrirte Lösung einige weisse Seidenfäden. Sind gefärbte Nahrungs- oder Genussmittel zu prüfen, so kocht man sie nach einander mit Aether, mit Alkohol und mit Wasser aus. Die ätherischen und die alkoholischen Auszüge verdunstet man zur Trockne, nimmt die Rückstände mit heissem Wasser auf und vereinigt diese Lösung mit dem wässrigen Auszug. Man filtrirt nach dem Erkalten und prüft auch hier mit einem weissen Seidenfaden.

Bleibt der Seidenfaden nach zweistündigem Verweilen in der Lösung ungefärbt und färbt er sich auch nicht, nachdem man die Lösung schwach mit Schwefelsäure angesäuert hat, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass Pikrinsäure vorhanden ist. Man bringt in diesem Falle eine Spur Pikrinsäure zu einem Theile der Lösung und wiederholt den Färbeversuch mit Seide. Tritt nunmehr Gelbfärbung des Fadens ein, so darf man sicher sein, dass in der ursprünglichen Substanz Pikrinsäure nicht vorhanden war.

Bleibt bei dem eben beschriebenen Controlversuch der Faden gleichfalls ungefärbt (ein Fall, der übrigens bisher noch nicht beobachtet wurde) oder tritt bei dem ursprünglichen Versuch Gelbfärbung oder eine andere Färbung der Seide auf, die auch nach dem Abspülen in Wasser beständig bleibt, so sind nähere Prüfungen vorzunehmen. Der Rest der Lösung wird in diesem Falle mit Schwefelsäure angesäuert und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Pikrinsäure geht dann ziemlich vollständig in den Aether über.

Die Aetherlösung ist auch bei Gegenwart namhafter Pikrinsäuremengen oft nur schwach gelb gefärbt. Man verdunstet sie zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und färbt darin bei ge-

wöhnlicher Temperatur Seidenfäden aus. Ist Pikrinsäure zugegen, so werden diese Fäden gelb gefärbt; legt man sie danach in Salzsäure, so werden sie wieder völlig entfärbt, legt man sie in Natronlauge, so färbt sich diese deutlich gelb. Mit heissem absolutem Alkohol lässt sich die gelbe Farbe extrahiren. Mit dem Verdunstungsrückstand einer solchen alkoholischen Abkochung kann man noch die beiden folgenden Reactionen anstellen. Pikrinsäurelösung gibt beim Kochen mit Cyankalium und Kalilauge eine rothbraune Lösung in Folge der Bildung von isopurpursaurem Kalium. Auch beim Kochen mit Natronlauge und Dextrose gibt sie Rothfärbung, indem sie zu Pikraminsäure reducirt wird.

Wenn in die Aetherausschüttelung neben Pikrinsäure noch andere auf Seide aufziehende Farbstoffe in merklicher Menge übergehen, namentlich solche von anderer Farbe als gelb, so muss man den Verdunstungsrückstand der Aetherlösung mikroskopisch untersuchen und die charakteristischen Gestalten der Pikrinsäurekrystalle aufsuchen. Mit den Formen der letzteren macht man sich am besten an der Hand von Vergleichspräparaten bekannt.

Bei der Prüfung auf Gummi-Gutti können dessen Löslichkeitsverhältnisse zuweilen einen ersten Anhalt gewähren. Farben, welche entweder in Wasser oder in Alkohol vollständig klar löslich sind, können Gummi Gutti in natura nicht enthalten. Dieses Merkmal für die Abwesenheit ist aber in vielen Fällen unzureichend und lässt sich auf die Prüfung fertig gefärbter Nahrungs- und Genussmittel überhaupt nicht anwenden. Dagegen ermöglicht das Verhalten der ätherischen Lösung des Guttiharzes, der sogenannten Gambogiasäure, die Gewinnung eines sicheren Urtheiles.

In der Masse gefärbte Nahrungsmittel etc. werden mit Sand möglichst fein zerrieben. Von oberflächlich gefärbten Gegenständen schabt man die farbige Schicht ab und zerreibt das gewonnene Material gleichfalls mit Sand. In entsprechender Weise behandelt man Farben, die in Substanz vorliegen; flüssige oder teigförmige werden unter Sandzusatz zur Trockne verdampft. Die erhaltene Masse durchfeuchtet man mit Salzsäure und zieht sie darauf mit Aether aus. Bleibt der Aether farblos, so kann Gummi-Gutti nicht zugegen sein.

Erhält man dagegen eine gefärbte, namentlich eine gelb gefärbte Aetherlösung, so hat man weitere Prüfungen vorzunehmen. Man verdünnt zunächst einen Theil der Aetherlösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und fügt dann etwas Eisenchloridlösung hinzu. Tritt

hierbei Schwarzfärbung ein, so kann Gummi-Gutti zugegen sein, ist nichts derartiges zu beobachten, so ist die Abwesenheit von Gummi-Gutti erwiesen. Natürlich beweist aber ein positiver Ausfall der Eisenchloridreaction noch nicht endgültig die Anwesenheit von Gummi-Gutti; der Beweis hierfür ist vielmehr in folgender Weise zu führen. Man schüttelt den Rest der Aetherlösung mit stark verdünntem Ammoniak aus. Gambogiasäure wird von dem Ammoniak mit schwach röthlichgelber Farbe aufgenommen und bleibt beim Verdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit als amorphe, in kaltem Wasser unlösliche Masse zurück. Besteht der Verdacht, dass neben der Gambogiasäure noch andere Substanzen zugegen sind, so kann man diesen Eindampfungsrückstand erst noch wiederholt mit kaltem Wasser auswaschen. Dann löst man ihn wieder in schwach ammoniakhaltigem Wasser auf, filtrirt — wenn nöthig — und prüft die erhaltene Lösung auf ihr Verhalten gegen Metallsalzlösungen. Die letzteren geben, wie theilweise schon Ph. Büchner[1]) beobachtete, mit der Gambogiasäure Niederschläge. Besonders charakteristisch ist das Verhalten zu Baryumchlorid, Kupfersulfat, Eisenoxydulsulfat und Nickelsulfat. Baryumchlorid gibt einen orangefarbenen Niederschlag, Kupfersulfat einen schmutzig-grünen, Eisenoxydulsulfat einen dunkelbraunen, fast schwarzen, und Nickelsulfat einen rostbraunen Niederschlag.

Bei der Anstellung dieser Prüfungen hat man dafür Sorge zu tragen, dass der Ammoniakgehalt der zu untersuchenden Lösungen nicht zu gross ist, damit er nicht den Ausfall der Reactionen beeinträchtigt. Zur Controle der nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse kann auch das Verfahren von Ed. Hirschsohn[2]) herangezogen werden.

Bei der Besprechung des Corallins weist Grünhut zunächst darauf hin, dass dieser Farbstoff keine einheitliche Substanz ist, sondern neben seinem wesentlichsten Bestandtheil, dem Aurin, noch eine Reihe anderer Gemengtheile von theilweise sehr complicirter Zusammensetzung enthält, von welchen für den vorliegenden Zweck besonders derjenige von Wichtigkeit ist, welcher von C. Zulkowsky[3]) nach einander mit den Namen Pseudorosolsäure, Corallin-Phtalin und β-Aurinoxyd belegt wurde.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie **44**, 71 (1843).

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 261 (1878).

[3]) Liebig's Annalen der Chemie **194**, 109 (1878); **202**, 179 (1880). — Monatshefte f. Chemie **16**, 358. (1895).

Diese complexe Beschaffenheit des Corallins war die Veranlassung, dass dasselbe der Liste der gesundheitsschädlichen Farbstoffe eingereiht wurde. Das Aurin an sich ist nicht verboten und seine Verwendung wird erst dann unzulässig, wenn es als Glied jenes Complexes auftritt, den man mit dem Namen Corallin bezeichnet. Hieraus ergibt sich, dass man bei der analytischen Prüfung eines Gegenstandes im Sinne des Farbengesetzes auch nicht auf die Reactionen des Aurins zurückgreifen darf, sondern diejenigen der Nebenbestandtheile des Corallins heranziehen muss.

Das technische Corallin besitzt eine Eigenschaft, durch die es sich in sehr charakteristischer Weise von dem reinen Aurin unterscheidet. Versetzt man seine Auflösung in Natronlauge, welche eine purpurrothe Farbe besitzt, mit Ferridcyankalium, so wird die Farbe noch viel dunkler und intensiver, so dass es einer grossen Verdünnung mit Wasser bedarf, um die Flüssigkeit, selbst in verhältnissmässig dünner Schicht, durchscheinend zu machen. Der Träger dieser Reaction ist die erwähnte Pseudorosolsäure, die nach Zulkowsky zu ungefähr 70% im rohen Corallin enthalten ist.

In all' den Fällen, in welchen diese Reaction ausbleibt, ist der Beweis erbracht, dass »Corallin« nicht zugegen ist. Man verfährt bei der Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände so, dass man das Object zerkleinert, mit Quarzsand verreibt und nach einander mit Aether und Alkohol auskocht. Die erhaltenen Lösungen verdunstet man zur Trockne und zieht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Liegen Farbstoffe in Substanz zur Untersuchung vor, so behandelt man sie direct mit Natronlauge. Die alkalische Lösung prüft man mit Ferridcyankalium.

Ein negativer Ausfall der Reaction ist beweisend für die Abwesenheit von Corallin, ein positiver beweist jedoch noch nicht die Gegenwart dieses Farbstoffes. Man nimmt deshalb in diesem zweiten Fall weitere Prüfungen vor, die zunächst dahin zielen müssen, die Pseudorosolsäure in Substanz abzuscheiden. Dazu dient ein von Zulkowsky herrührendes Verfahren. Man stellt eine grössere Menge der Auflösung in Natronlauge her, wobei man einen Ueberschuss an Aetznatron nach Möglichkeit vermeidet, und leitet in die Lösung so lange Schwefeldioxyd in raschem Strome ein, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark danach riecht. Corallinlösungen werden hierbei entfärbt und es entsteht ein flockiger Niederschlag. Die Abscheidung des letzteren

wird noch wesentlich vermehrt, wenn man die mit Schwefeldioxyd gesättigte Flüssigkeit mit viel kaltem Wasser verdünnt und drei Tage stehen lässt. Bei Gegenwart von Corallin ist die Pseudorosolsäure in diesem Niederschlag enthalten. Man filtrirt ihn ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, wobei man nach Möglichkeit decantirt. Ist Pseudorosolsäure zugegen, so muss sich der Niederschlag in Alkalien tief violettroth lösen, und diese Lösung muss die Dunkelfärbung mit Ferridcyankalium zeigen.

Auch diese Reaction ist nur im negativen Sinne beweisend; fällt sie positiv aus, so muss man die Untersuchung fortsetzen. Man wird in diesem besonderen Falle versuchen müssen, das Aurin nachzuweisen. Gelingt es dieses aufzufinden, so ist die Annahme berechtigt, dass Corallin im Sinne des Gesetzes zugegen ist, denn die Pseudorosolsäure-Reaction hatte bereits die Gegenwart der Nebenbestandtheile wahrscheinlich gemacht. Findet man aber kein Aurin, so musste die Pseudorosolsäure-Reaction durc handere Substanzen hervorgerufen worden sein, und die Abwesenheit von Corallin ist bewiesen.

Aurin muss gegebenen Falles im Filtrate von der Pseudorosolsäure enthalten sein und kann daraus mit starker Salzsäure ausgefällt werden. Erhält man hierbei einen Niederschlag, so filtrirt man ihn ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und löst ihn in ein wenig heissem Alkohol. Man erhält durch Einengen der alkoholischen Lösung etwaiges Aurin in relativ reinem Zustande. Dasselbe löst man in einer schwachen Seifenlösung auf und färbt in diesem Bade einige Wollfäden aus, indem man es mit denselben allmählich bis zum Sieden erhitzt. Aurin liefert eine gegen Licht, Seife und Säure ziemlich unechte Rothfärbung. Die gefärbten Fäden müssen folgende Identitätsreactionen zeigen[1]). Beim Einlegen in Salzsäure oder Schwefelsäure werden sie gelb, beim Einlegen in Natronlauge oder in Ammoniak werden diese Flüssigkeiten lebhaft roth. Legt man die gefärbten Fäden in eine Mischung gleicher Theile Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure, so wird diese gelb. Alkohol extrahirt aus ihnen die Farbe.

Im zweiten Theil seiner Abhandlung theilt Grünhut das Verfahren mit, dessen er sich bei der Untersuchung einer Butterfarbe be-

---

[1]) J. J. Hummel. Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. Deutsch von E. Knecht. 2. Aufl. Berlin 1891. S. 370.

diente, welche aus einer Auflösung von Orlean und Dimethylamidoazobenzol in Oel bestand.[1])

Etwa 25 *g* Substanz wurden nach der Vorschrift von R. Henriques[2]) kalt verseift, indem sie mit etwa 50 *cc* Petroläther und etwas mehr als 100 *cc* alkoholischer Normal-Natronlauge (mit 96 grädigem Alkohol bereitet) 12 Stunden stehen gelassen wurden. Es resultirte eine lebhaft orange gefärbte Seifenmasse. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Petroläther und die Hauptmenge des Alkohols verdunstet war, und alsdann in Wasser gelöst. Die klare Lösung wurde vorsichtig mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, so dass sich eben etwas Fettsäure in Folge der Zerstörung der Seife auszuscheiden begann; dann wurde durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron wieder eine ganz geringe Alkalinität hergestellt.

Zum Nachweis des Dimethylamidobenzols wurde diese Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther färbte sich hierbei deutlich gelb. Er wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und verdunstet. Es hinterblieben einige ölige Tropfen und etwas gelber Farbstoff. Derselbe war in Wasser unlöslich, löste sich jedoch in Alkohol mit gelber Farbe auf. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Salzsäurezusatz roth. Diese rothe alkoholische Lösung gab ein Absorptionspectrum, welches mit dem von J. Landauer[3]) beschriebenen des Dimethylamidoazobenzols vollständig übereinstimmte. Ebenfalls mit den Angaben von Landauer übereinstimmend, aber minder charakteristisch, erwies sich das Spectrum der nicht angesäuerten, gelben alkoholischen Lösung.

Um den Nachweis des Orlean zu führen, wurde die erwähnte Seifenlösung zum Sieden erhitzt, und alsdann in derselben entfettete Baumwolle ausgefärbt. Es ist eine besondere Eigenschaft des Orlean im Seifenbade auf Baumwolle aufzuziehen. Die Färbungen sind nicht sehr echt; man darf die Baumwolle daher nach dem Herausnehmen aus dem Bade nur wenig spülen und man muss sie rasch trocknen. Die Lösung der verseiften Butterfarbe lieferte so eine lichtrothe Färbung,

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei auch auf Ed. Polenske's (Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte **12**, 548) Untersuchung einer Butterfarbe verwiesen, welche nur Dimethylamidoazobenzol in Oel gelöst enthielt.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 698.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 391 (1881).

und die gefärbte Baumwolle gab folgende Reactionen, welche für Orlean charakteristisch sind [1]):

Salzsäure: Faser wenig verändert oder lebhafter roth.

Schwefelsäure: Faser und Lösung blau.

Natronlauge: wenig verändert.

Ammoniak: desgleichen.

Die wichtigste dieser Reactionen ist die mit Schwefelsäure.

Das Verfahren, das für die Prüfung dieser Butterfarbe benutzt wurde, dürfte sich zur Untersuchung aller gefärbten Fette eignen. Man würde dieselben kalt verseifen und die Seifenlösung im allgemeinen auf ihr Färbeverhalten gegen Seide, Wolle und Baumwolle (gebeizte wie ungebeizte) prüfen. Mit den ausgefärbten Fasern hätte man dann die bekannten Reactionen vorzunehmen, die u. A. in dem wiederholt citirten Buch von Hummel beschrieben sind. Ganz besonders empfiehlt sich die Methode für die Untersuchung der Butter und Margarine auf künstliche Färbung; nur müssen in diesem Falle ziemlich beträchtliche Substanzmengen in Arbeit genommen werden.

Im Anschlusse an Grünhut's Mittheilungen wiesen sowohl W. Fresenius [2]) als auch der Verfasser auf die Unzulänglichkeit der Hülfsmittel hin, die zu Gebote stehen, wenn es sich darum handelt zu entscheiden, ob eine bestimmte Farbe giftig sei, oder nicht. Der Umstand, dass sie etwa nicht zu den wenigen gehört, die im § 1 des deutschen Farbengesetzes als gesundheitsschädlich genannt sind, genügt natürlich nicht, sie als ungiftig anzusehen.

Im Gegensatz zur deutschen Gesetzgebung hat man in Oesterreich ein amtliches Verzeichniss der in der Nahrungsmittelindustrie zulässigen Theerfarbstoffe herausgegeben [3]). Ich begnüge mich mit diesem Hinweis auf dasselbe und füge hinzu, dass der Verein schweizerischer analytischer Chemiker die darin aufgeführten Farbstoffe gleichfalls als zulässige anerkannt hat. [4])

Das officielle deutsche Verfahren zum Nachweis des Arsens in Theerfarbstoffen von geringem Arsengehalt [5]) erscheint A. Ort-

[1]) Vergl. auch Hummel, a. a. O. S. 388.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 577.

[3]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1896, S. 24. — Vergl. auch die ergänzende Verordnung, Zeitschrift f. öffentliche Chemie, **4** 89.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 433.

[5]) Diese Zeitschrift **27**, 471.

mann[1]) zu umständlich. Er empfiehlt folgende zwei Methoden zur Vereinbarung, unter Verwendung von je 5 *g* Farbstoff als Einwage. Bei der ersten wird der Farbstoff, beziehungsweise die möglichst zur Trockne verdampfte Farbstofflösung in einer tubulirten Retorte mit einigen Cubikcentimztern concentrirter Eisenchlorürlösung und wenig Wasser versetzt. Durch diese Mischung leitet man unter Erwärmen während einer Stunde einen Strom von Chlorwasserstoffgas und prüft dann das Destillat entweder direct oder nach vorheriger Behandlung mit Kaliumchlorat im Marsh'schen Apparat. Nach der zweiten Methode wird die Substanz im Kjedahl-Kolben mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Nach dem Erkalten wird concentrirte Schwefelsäure zugegeben und auf's Neue erhitzt, bis die Masse ganz oder fast ganz farblos geworden ist. Man lässt erkalten, löst in Wasser und prüft im Marsh'schen Apparat. Noch geeigneter zur Zerstörung der organischen Substanz ist die Aufschlussmischung von Gunning[2]), bestehend aus Kaliumsulfat und concentrirter Schwefelsäure.

Ortmann gegenüber empfiehlt sowohl R. Hefelmann[3]) als auch F. Filsinger[4]) von festen Farben stets nur 1 *g* für die Prüfung auf Arsen zu verwenden. Von flüssigen Farbstoffen, die zum Beispiel als Marmeladenroth viel gebraucht werden, schlägt der letztere eine Einwage von 5 *g* vor.

Zur Unterscheidung von Naphtolgelb S (Natriumsalz der Dinitro-α-naphtolsulfosäure) und Martiusgelb (Dinitro-α-naphtolnatrium), die beide zum Färben von Nahrungsmitteln Verwendung finden sollen, und von denen das letztere giftig ist, empfiehlt die Revue internationale des falsifications[5]) folgende Reactionen. Beide sind löslich in Wasser, die Lösung des Martiusgelb gibt aber auf Salzsäurezusatz einen Niederschlag von Dinitro-α-naphtol, diejenige des Naphtolgelb S nicht. Zur Identificirung des Dinitro-α-naphtols wäscht man es auf dem Filter, löst es dann in schwach ammoniakalischem, heissem Wasser und fügt sofort 15 Tropfen concentrirte Cyankaliumlösung hinzu. Die Flüssigkeit muss hierbei eine tief braune Farbe annehmen und nach einiger

---

1) Oesterr. Sanitätswesen **10**, 78; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 515.

2) Diese Zeitschrift **28**, 188 (1889).

3) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 373.

4) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 418.

5) 1895, S. 204; durch Pharmaceutische Centralhalle **36**, 555.

Zeit einen braunen Niederschlag absetzen. Derselbe wird mit viel Wasser gewaschen und gibt dann mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung, die in Violett übergeht. Diese Reaction ermöglicht das Martiusgelb von zwei anderen, gleichfalls giftigen Safransurrogaten, dem Victoriagelb und dem Kaisergelb (Aurantia) zu unterscheiden, die bei der Behandlung mit Salzsäure Dinitrokresol, bezw. Hexanitrodiphenylamin geben.

Eine ausführliche Untersuchung über die spectralanalytischen Eigenschaften einiger toxikologisch und pharmakognostisch wichtigen Farbstoffe veröffentlichte O. Buss[1]. Der Verfasser berücksichtigt insbesondere auch den ultravioletten Theil des Spectrums. Die Beobachtung desselben kann mittelst eines Spectralapparates mit Quarzkörpern und fluorescirendem Ocular erfolgen. Bequemer ist es jedoch, das Spectrum mit Hülfe eines Quarz-Spectrographen zu photographiren. Es hat sich hierbei ergeben, dass es möglich ist, die mit dem gewöhnlichen spectroskopischen Verfahren unbestimmbaren (zum Beispiel die meisten gelben) Farbstoffe mit Zuziehung des relativ kleinen Bezirkes Ultraviolett von $\lambda = 0{,}400\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}300\,\mu$ zu unterscheiden. Im Spectroskop liefern dieselben Endabsorption, im Quarzspectrographen dagegen lässt sich dieselbe meist in ein oder gar mehrere Bänder auflösen, die eine bestimmte Lage, einen bestimmten Verlauf und ein bestimmtes Maximum aufweisen, also eben so gut zur Charakterisirung eines Farbstoffes dienen können wie die Bänder im sichtbaren Theile des Spectrums.

Ich kann hier nicht die von Buss gelieferten Beschreibungen der einzelnen Spectra wiedergeben und muss mich damit begnügen, das Verzeichniss der von ihm untersuchten Farbstoffe anzuführen. Es sind das Pikrinsäure, Safransurrogat, Martiusgelb, Naphtolgelb, Aurantia, Echtgelb extra, β-Naphtolorange, Metanilgelb, Auramin, Biebricher Scharlach, Fuchsin, Rosolsäure, Corallin, Eosin, Erythrosin, Safranin G. extra, Anilinblau BB spritlöslich, Wasserblau 6 B und 3 B, Methylenblau, Naphtolgrün B, Malachitgrün, Säuregrün, Jodgrün, Methylviolett, Dahlia, Naphtolschwarz 6 B, Bismarckbraun, Alizarinblau S, ferner eine Reihe gelber Blüthenfarbstoffe und Xanthophylle. Auch Versuche über die quantitative Bestimmung der Farbstoffe durch Spectralanalyse theilt Buss mit.

---

[1] Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 163, 197 u. 237.

Untersuchung und Beurtheilung von Essig. Angesichts des Missbrauches, der häufig mit dem Namen Weinessig getrieben wird, stellte K. Farnsteiner[1]) fest, dass entsprechend den Gebräuchen des reellen Handels zur Zeit folgende Definition gegeben werden müsse. Weinessig ist ein Essig, der durch Essiggährung aus einem Essiggut hergestellt ist, das in 100 Raumtheilen wenigstens 20 Raumtheile eines den Anforderungen des Weingesetzes entsprechenden Weines enthält.

Besondere vom Verfasser angestellte Versuche zeigen, dass man den »Weingehalt« eines Weinessigs aus dem Extractgehalt annähernd ermitteln kann. Bei Ausschluss der Verdunstung während der Essigbildung würde ein Weinessig zwar ein um 6,2 bis 16,6 % der ursprünglichen Menge niedrigeres Extract zeigen, als der entsprechende Wein. In der Praxis wird jedoch dieser Extractverlust durch die in Folge der Verdunstung eintretende Concentration ausgeglichen. Andererseits ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch der zweite Bestandtheil des Essiggutes, verdünnter Spiritus oder gewöhnlicher Essig 0,09 bis 0,15 *g* Extract in 100 *cc* enthält. Man wird also von dem Gesammtextract eines Weinessigs etwa 0,1 *g* in 100 *cc* als nicht aus Wein stammend in Abzug bringen müssen.

Nimmt man ferner als Extractgehalt des Weines 1,5 *g* in 100 *cc* an, so wird man als Ergebniss der Berechnung stets das Maximum des angewandten Weines erhalten. Ein Weinessig, der zum Beispiel 0,4 *g* Extract in 100 *cc* enthält, wird nicht mehr als 20 % Weingehalt besitzen.

Selbstverständlich beweist die Gegenwart von Extractstoffen im Essig noch nicht die Verwendung von Wein bei der Herstellung. Diese müsste vielmehr auf anderem Wege nachgewiesen werden. Dort aber, wo Extractstoffe fehlen, kann kein Weinessig vorliegen. Auch lässt der Extractgehalt keine Entscheidung darüber zu, ob Trester-, Rosinen- oder Obstweine benutzt wurden.

Der Mineralstoffgehalt des Essiggutes bleibt bei der Vergährung erhalten. Doch lässt sich darauf keine Berechnung des Weingehaltes gründen, weil häufig Mineralstoffe dem Essiggut als Nährsalze hinzugefügt werden und weil auch der Mineralstoffgehalt des verdünnten Spiritus eine wesentliche Rolle spielt.

Der Essigsäuregehalt und Extractgehalt des Weinessigs ändert sich auch bei längerer Lagerung nur sehr unbedeutend.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 54.

Auch E. Tretzel[1]) legt bei der Beurtheilung des Weinessigs das Hauptgewicht auf den Gehalt an Extract und Mineralstoffen. Andererseits scheint auch der Weinsteingehalt bei der Essigbildung kaum beträchtlich zurückzugehen. »Die Abwesenheit von Weinstein lässt indessen noch nicht zu, einen Essig nicht als Weinessig zu bezeichnen, da es auch echte Traubenweine gibt, die keinen oder nur sehr wenig Weinstein enthalten.« [2])

J. Jettmar[3]) weist darauf hin, dass auch Obstessig nicht durch Essiggährung von unvermischtem Obstwein erhalten wird. Obstwein eignet sich schon um seines geringen Alkoholgehaltes willen nicht zur Darstellung von Essig und erfordert einen Verschnitt mit verdünntem Sprit. Bei der Analyse zweier Obstessige erhielt der Verfasser folgende Werthe:

	I.	II.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,0219	1,0215
Extract	1,29 %	0,96 %
Essigsäurehydrat	5,46 %	10,13 %
Nicht flüchtige Säuren		0,09 %
Alkohol	0,58 %	0,97 %
Asche	0,09 %	0,14 %

Das Essiggut von Probe I enthielt etwa 30 %, das von Probe II etwa 50 % Obstwein.

In England spielt der Malzessig eine grosse Rolle. Ursprünglich wurde er durch Essiggährung einer vergohrenen Malzwürze hergestellt. Jetzt ersetzt man bei der Herstellung der Würze nicht nur einen Theil des Malzes durch Rohfrucht, wie Gerste, Mais, Reis, sondern verwendet auch Glukose, Rohrzucker und Melasse, oder man verschneidet fertigen Malzessig mit Spritessig oder mit verdünnter Destillat-Essigsäure. Alle diese Verhältnisse werden von A. H. Allen und C. G. Moor[4]) näher auseinandergesetzt und durch Analysen verschiedener Producte ergänzt. Für den Nachweis, dass Gährungsessig (im Gegensatz zu Destillatessig) vorliegt, verwerfen die Verfasser die Glycerinbestimmung wegen der

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 186.

[2]) Solche Weine können in der That, wenn auch sehr selten, vorkommen. Namentlich sind sehr stark überschwefelte und gegypste Weine hierher zu rechnen; vor allem aber solche, die aus Most erhalten wurden, der mit Calciumcarbonat entsäuert war. (Vergl. L. Grünhut, die Chemie des Weines 1897, S. 108). L. G.

[3]) Zeitschrift f. Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene etc. 11, 345.

[4]) The Analyst 18, 240.

Schwierigkeit ihrer Ausführung[1]). Sie glauben, dass der Nachweis, bezw. die Bestimmung der Bernsteinsäure bessere Dienste leisten könne, sind jedoch nicht in der Lage eine bestimmte Methode hierfür zu empfehlen. Die Gegenwart von Furfurol hielten die Verfasser anfangs für den Beweis, dass der Essig aus den Producten der Holzverkohlung stammt; sie überzeugten sich später, dass eine Furfurolreaction auch durch zugesetzten Caramel veranlasst sein kann.

Um echten Malzessig von Verschnitten etc. zu unterscheiden, benutzt O. Hehner[2]) hauptsächlich den Phosphorsäuregehalt, den er in Beziehung setzt zum Extractgehalt der Stammwürze, aus welcher der Essig bereitet wurde. Um diesen Stammwürzeextractgehalt zu finden, multiplicirt man den Essigsäuregehalt mit 1,5 und addirt hierzu den Extractgehalt des Essigs. Bei den vom Verfasser untersuchten echten Malzessigen betrug der Phosphorsäuregehalt nicht weniger als 0,68 % des so ermittelten Stammwürzeextractes.

W. J. Sykes[3]) glaubt, dass auch der Stickstoffgehalt und die Ermittelung der näheren Beschaffenheit der Stickstoffsubstanzen (Albumosen, Peptone, Amide etc.) eines Essigs Aufschluss über dessen Herstellung aus Malz geben können. Nähere Zahlenangaben werden nicht gemacht.

E. Hintz[4]) behandelt die Frage, ob der Essig, den man durch Verdünnen sogenannter Essigessenz erhält, als Speiseessig zulässig ist. Essigessenz besteht aus chemisch reiner, gewöhnlich 80 procentiger Essigsäure, die meist aus den Producten der Holzverkohlung dargestellt und mit etwas Essigäther und Aromastoffen versetzt, eventuell auch mit Zuckercouleur gefärbt ist. Man hat neuerdings dem Gährungsessig einen Vorrang vor dieser Essigessenz geben wollen, weil er Enzyme enthalten soll. Die Gegenwart dieser Enzyme wird aber nur aus der Analogie mit anderen Gährungsproducten geschlossen, und die daran geknüpften Folgerungen über besondere Enzymwirkungen auf stärkehaltige Nahrungsmittel und unlösliche Eiweissstoffe sind vorläufig unerwiesen. Auch sonst bestehen keine begründeten Bedenken gegen die Zulässigkeit verdünnter Essigessenz als Speiseessig.

---

[1]) Ich habe bei Glycerinbestimmungen im Essig nach der bei der Weinanalyse üblichen Methode keine Schwierigkeiten gefunden. Für extractreiche Malzessige wäre eventuell das Süssweinverfahren zu benutzen. L. G.

[2]) The Analyst **16**, 81.

[3]) The Analyst **16**. 83.

[4]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 132.

Aus einer älteren Zusammenstellung von A. H. Allen und C. G. Moor[1]) geht hervor, dass in England unter Essig schlechthin nur Gährungsessig verstanden wird, und dass nach Vorschrift der britischen Pharmakopöe für pharmaceutische Zwecke dort ausschliesslich Malzessig zugelassen wird.

Ich erwähne schliesslich noch ein älteres Verfahren von A. Jolles[2]) zum Nachweis freier Weinsäure. 1 *cc* Essig wird auf 1 *l* verdünnt; hiervon versetzt man 100 *cc* mit 2 *cc* einer 1 procentigen Eisenchloridlösung. Bei Anwesenheit von freier Weinsäure tritt Gelbfärbung auf; man kann so noch 0,1 % derselben im Essig nachweisen. Die zur Prüfung benutzten 100 *cc* dürfen nicht mehr als 0,01 *g* Essigsäure enthalten. Das Verfahren lässt sich auch zur quantitativen colorimetrischen Weinsäurebestimmung im Essig benutzen.

Die Titrirung des Essigs erfolgt nach A. R. Leeds[3]) am besten mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Dunkel gefärbten Essig verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, versetzt mit Phenolphtaleïn und übersättigt mit $^{1}/_{10}$ normalem Barytwasser (3 *cc* Ueberschuss). Dann säuert man mit 5 *cc* $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure an. Das ausfallende Baryumsulfat reisst die färbenden Bestandtheile des Essigs mit nieder. Man bringt nun auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt ab und titrirt in einem aliquoten Antheil des Filtrates mit Barytwasser zu Ende.

Analyse von Cyanidlaugen. In Transvaal gewinnt man das in den Pochschliechen (Tailings) enthaltene Gold, indem man dieselben mit sehr verdünnten, 0,1 bis 0,25 procentigen alkalischen Cyankaliumlösungen auslaugt. Gold geht als Kaliumgoldcyanür in Lösung und wird aus diesen Lösungen durch metallisches Zink ausgefällt[4]). Die Endlaugen enthalten dann $K_2 Zn Cy_4$ neben überschüssigem Cyankalium, und es handelt sich nun darum, durch Analyse sowohl den Gehalt an freiem Cyanid (Cyankalium), als auch den an Doppelcyanid ($K_2 Zn Cy_4$) zusammen oder getrennt festzustellen.

---

[1]) The Analyst **18**, 180.

[2]) Zeitschrift f. Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene **8**, 185; durch Chemiker-Zeitung **18**, Rep. 285.

[3]) Journal of the American chemical society **17**, 741.

[4]) An Stelle der Fällung mit Zink trat in den letzten Jahren vielfach auch die elektrolytische Abscheidung.

Hierzu geeignete Methoden beschrieb J. E. Clennell[1]. Die Bestimmung des gesammten Cyanids (Cyankalium und Doppelcyanid, berechnet als Cyankalium) kann nach dem maassanalytischen Verfahren von Liebig[2] erfolgen, wenn man zuvor das Doppelcyanid mit Alkalisulfid zerstört. Die zu untersuchende Lauge wird mit Kalilauge oder Natronlauge stark alkalisch gemacht. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis kein Niederschlag mehr entsteht, oder man fügt besser eine Lösung von reinem Schwefelnatrium in geringem Ueberschuss hinzu. Man schüttelt gut um, lässt absitzen, was durch Zugabe von etwas Kalk beschleunigt werden kann, und filtrirt ab. Das Filtrat oder ein aliquoter Antheil desselben wird von überschüssigem Sulfid befreit, indem man es entweder mit Bleiglätte schüttelt, die man portionsweise einträgt, bis eine abfiltrirte Probe mit Bleizuckerlösung keine Dunkelfärbung mehr gibt, oder indem man es mit einer frisch bereiteten Mischung von Bleiacetatlösung und (überschüssiger) Natriumcarbonatlösung versetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei oder ein aliquoter Theil desselben wird nach Liebig's Vorschrift mit Silbernitrat titrirt. Zuvor prüft man die Flüssigkeit darauf, dass sie weder mit Bleiacetat noch mit Natriumcarbonat, noch auch mit Schwefelwasserstoff Niederschläge gibt[3].

Beim Titriren mit Silbernitrat wurde gegen das Ende ein geringer, körniger Niederschlag beobachtet. Man muss die letzten Tropfen der Silberlösung langsam und unter Umschwenken hinzufügen. Der Endpunkt ist indessen ganz scharf, wenn man den körnigen Niederschlag nicht beachtet. Er ist erreicht, wenn eine ausgesprochene und bleibende Trübung die ganze Flüssigkeit erfüllt.

Für zinkfreie Laugen empfiehlt Clennell zur Bestimmung des Cyanidgehalts gleichfalls Liebig's Methode. Nur sind die Laugen zuvor von feinen suspendirten Theilen zu befreien, indem man sie mit gebranntem Kalk schüttelt und von dem entstehenden flockigen Niederschlag abfiltrirt. Auch das Verfahren von Fordos und Gelis[4] kann man benutzen. In diesem Falle bedarf es keiner besonderen

---

[1] Chem. News 71, 274.

[2] Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl., 1, 493.

[3] Eine schwache Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff ist zulässig; sie rührt von Bleioxyd her, das in der alkalischen Flüssigkeit löslich ist.

[4] Vergl. R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl. 1, 494.

Befreiung von den suspendirten Stoffen. Freies Alkali und Alkalicarbonat werden nach der Originalvorschrift durch Zusatz von kohlensaurem Wasser in Bicarbonate verwandelt, damit sie nicht auf Jod einwirken. Statt dessen schlägt der Verfasser folgenden Weg ein.

Ein abgemessenes Volumen der Lösung wird mit Silbernitrat versetzt, bis bleibende Trübung eintritt. Dann fügt man einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Nunmehr versetzt man ein gleich grosses Volumen der zu untersuchenden Lösung unter Umrühren tropfenweise mit einer um eine Spur geringeren Menge Salzsäure, als sie dieser Vorversuch ergeben hatte. Die so neutralisirte Flüssigkeit kann direct mit Jod titrirt werden.

W. Bettel[1]) beschrieb folgendes Verfahren zur Bestimmung des freien Cyanids, freier Cyanwasserstoffsäure und der Doppelcyanide. 50 *cc* Cyanidlauge werden mit Silbernitrat nach Liebig titrirt, bis eine schwache Trübung oder ein flockiger Niederschlag eintritt. Letzterer rührt vielleicht von Ferrocyanzink her, das aus dem Kaliumferrocyanid der Lauge entsteht. Der Silberverbrauch entspricht dann nach des Verfassers Angaben dem freien Cyanid und einer weiteren Cyanidmenge, die bei Gegenwart hinreichender Mengen von Ferrocyankalium immer 7,9 % des vorhandenen $K_2 Zn Cy_4$ aequivalent sein soll. — Andere 50 *cc* Lauge werden mit einer Lösung von Natriumbicarbonat versetzt, die weder Monocarbonat noch freie Kohlensäure enthalten darf. Man titrirt mit Silberlösung und zieht von der gebrauchten Menge den Silberverbrauch des ersten Versuches ab. Die Differenz entspricht der freien Blausäure, die sich nach folgender Gleichung umgesetzt hat:

$$2\,Na\,HCO_3 + Ag\,NO_3 + 2\,H\,Cy = Na\,Ag\,Cy_2 + Na\,NO_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Zu einer dritten Portion von 50 *cc* Cyanidlauge fügt man einen Ueberschuss von Normal-Natronlauge und einige Tropfen einer 10 procentigen Jodkaliumlösung hinzu. Titrirt man jetzt mit Silberlösung, so entspricht der Verbrauch der Summe von freiem Cyanid, freier Blausäure und sämmtlichem Kaliumzinkcyanür. Zieht man die Ergebnisse der beiden ersten Titrirungen hiervon ab, so entspricht der Rest 92,1 % des vorhandenen Kaliumzinkcyanürs. Hieraus kann man sowohl die wahre Menge desselben berechnen, als auch die erforderliche Correctur

[1]) Chem. News 72, 286 u. 298.

am Ergebnisse des ersten Versuches und damit den wahren Gehalt an freiem Cyanid ermitteln.

Bettel theilt auch Methoden zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile der Cyanidlaugen mit. Titrirt man die letzteren mit $^1/_{100}$ normaler Chamaeleonlösung, wobei man am besten die Lauge aus einer Bürette in ein gemessenes Volumen der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamaeleonlösung einfliessen lässt, so entspricht der Verbrauch an Permanganat der Summe von Ferrocyankalium und Rhodankalium:

$$2\,K_4FeCy_6 + H_2SO_4 + 4\,O = K_6Fe_2Cy_{12} + K_2SO_4 + H_2O$$
$$KCNS + H_2O + 3\,O = KHSO_4 + HCy.$$

Fällt man in einer anderen Portion alle Ferrocyanverbindungen mit Eisenchlorid als Berlinerblau aus und filtrirt ab, so kann man im Filtrat auf gleiche Weise den Gehalt an Rhodankalium allein bestimmen. Die Differenz gibt die Menge des Ferrocyankaliums.

Lässt man Natriumamalgam 15 Minuten in einem engen Cylinder auf die Lauge einwirken, so wird alles Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt. Man titrirt mit $^1/_{100}$ normaler Chamaeleonlösung. Die Differenz gegen den ersten Versuch entspricht dem Ferridcyankaliumgehalt.

Zuweilen, wenn auch selten, sind Sulfide in den Cyanidlaugen zugegen. In solchen Fällen schüttelt man sie mit Bleicarbonat, filtrirt ab und titrirt mit $^1/_{100}$ Normal-Chamaeleonlösung in saurer Lösung. Der Minderverbrauch gegenüber der directen Titration mit $^1/_{100}$ Normal-Chamaeleonlösung entspricht dem Sulfidgehalt. 1 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Chamaeleonlösung = 0,17 *mg* H_2S, beziehungsweise 0,5513 *mg* K_2S.

Erhitzt man die Laugen 1 Stunde mit überschüssiger $^1/_{100}$ normaler Chamaeleonlösung und Schwefelsäure auf 60—70°, so werden auch die organischen Substanzen mit oxydirt. Man titrirt dann mit $^1/_{100}$ Normal-Rhodankaliumlösung zurück. Der Mehrverbrauch an Permanganat gegenüber dem ersten Versuch entspricht der organischen Substanz.

Will man die Alkalinität der Laugen mit $^1/_{10}$ Normalsäure bestimmen, so ist zu beachten, dass auch die Cyanide alkalisch reagiren. Benutzt man Phenolphtaleïn als Indicator, so tritt der Farbenumschlag ein, wenn alles freie Cyanid und 7,9 % des Doppelcyanids mit gemessen ist; bei Anwendung von Methylorange wird alles Cyanid und alles

Doppelcyanid mit bestimmt. Mit Phenolphtaleïn wird nur K_2O in ZnK_2O_2 mitgemessen, mit Methylorange $K_2O + ZnO$.

Zur Bestimmung des Ammoniaks fällt man sämmtliche Cyanverbindungen mit überschüssigem Silbernitrat aus, fügt 2 Tropfen Salzsäure hinzu, filtrirt ab und destillirt einen aliquoten Antheil des Filtrats nach vorhergehender starker Verdünnung mit Wasser. Im Destillat ermittelt man das Ammoniak colorimetrisch mit Nessler's Reagens.

Analyse von Bleilegirungen. L. Andrews[1]) beschreibt zwei Methoden zur quantitativen Analyse von Legirungen aus Blei, Zinn, Antimon und Arsen. Das erste Verfahren beruht darauf, dass die Chloride von Zinn und Antimon unter den angewandten Versuchsbedingungen vollständig flüchtig sind[2]). Salzsäuregas, das man durch Eintropfen von rauchender Salzsäure in concentrirte Schwefelsäure entwickelt, durchströmt zuerst eine Waschflasche, die 10 *cc* concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,50 enthält, und dann ein weites 30 *cm* langes Verbrennungsrohr, in welchem sich 0,5 *g* der Legirung in Form von Drehspänen in einem Porzellanschiffchen befinden. Man erhitzt das Rohr auf 210°. Die entweichenden Gase passiren eine Volhard'sche Waschflasche, die Bromkalium enthält, und die man während der Versuchsdauer kühlt. Nach zwei Stunden ist die Zersetzung beendigt. Der Rückstand im Schiffchen ist schneeweiss und in siedendem Wasser vollständig löslich; man bestimmt darin das Blei als Sulfat. Die Vorlage enthält das Antimon und Zinn und etwas Arsen. Man vereinigt ihren Inhalt mit der Lösung, die man beim Ausspülen des nicht erhitzten Theiles der Verbrennungsröhre mit Salzsäure erhielt, entfernt das Arsen nach dem Destillationsverfahren von Gooch[3]) und trennt alsdann Zinn und Antimon nach der Methode von Carnot.[4])

Bei dem zweiten Verfahren wird 1 *g* der Legirung (Drehspäne) eine Stunde lang mit 1 *g* Jodkalium und Salzsäure gekocht. Arsen

[1]) The Journal of the American chemical society **17**, 869; auch Chemical News **73**, 25.

[2]) Vergl. auch P. Jannasch, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3335.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 90 (1895).

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 650 (1888). Nach dem Verfasser ist es wesentlich, bei Carnot's Verfahren das Kochen mit Natriumthiosulfat so lange fortzusetzen, bis ein Viertel des Flüssigkeitsvolumens verdampft ist.

destillirt fort, Blei und Zinn werden vollständig gelöst, Antimon bleibt quantitativ als dunkelgraues Pulver zurück. Dasselbe wird aus der siedenden Lösung mit Hülfe eines Goochtiegels abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Schwefel gemischt und im Kohlensäurestrom schwach geglüht. Diese Umwandlung in Antimontrisulfid ist nöthig, weil das abgeschiedene fein vertheilte Antimon entweder Wasser zurückhält oder Wasserstoff occludirt, so dass bei directer Wägung zu hohe Resultate erhalten werden.

Zur annähernden Bestimmung des Bleigehaltes in Zinn-Blei- und in Antimon-Blei-(Hartblei)-Legirungen kann deren specifisches Gewicht dienen.[1]) J. W. Richards[2]) giesst zu diesem Zweck Kugeln der zu untersuchenden Legirung von bestimmter Grösse. Die Kugel wird auf die Schale einer feinen Wage gelegt; je höher das specifische Gewicht ist, um so tiefer sinkt die Schale. Das Ende des anderen Wagbalkens spielt vor einer Scala, welche eine doppelte Eintheilung trägt. Die eine gibt die directen Procente Zinn für Zinn-Blei-Legirungen an, die andere den Antimongehalt von Hartblei-Kugeln.

Zur Chrombestimmung in Chromerzen benutzt E. Clark[3]) eine von Storer und Anderen vorgeschlagene Oxydationsmethode mit Hülfe von Salpetersäure und Kaliumchlorat. 0,5 *g* des fein gepulverten Erzes werden mit 25 *g* Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, und alsdann die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Die Manipulationen beim Aufschluss und bei der Behandlung mit Salzsäure werden vom Verfasser sehr ausführlich beschrieben. Das Filtrat von der Kieselsäure wird doppelt mit Ammoniak gefällt, und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlag zur Kalk- und zur Magnesiabestimmung verwendet. Das Filter mit dem Sesquioxyd-Niederschlag wird in einer Porzellanschale mit 50 *cc* Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,42 gelinde erhitzt und dann portionsweise mit kleinen Mengen Kaliumchlorat versetzt. Jeder erneute Zusatz ist von einer kleinen Explosion begleitet. Wenn die Lösung orangeroth geworden ist, ist alles Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Man fällt nun Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak und im Filtrat hiervon das Chrom in bekannter Weise, entweder als Bleichromat oder — nach vorhergegangener Reduction — als Chromihydroxyd.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 344 (1897).
[2]) The Journal of the American chemical society **16**, 541.
[3]) The Journal of the American chemical society **17**, 327.

Tellurbestimmung in Roh-Kupfer. Nach C. Whitehead[1]) löst man 20 bis 25 *g* des Rohkupfers in Salpetersäure von 32° Bé. und entfernt den Säureüberschuss durch Kochen. Dann gibt man Ferrinitratlösung in einer Menge zu, die 0,25 *g* metallischem Eisen entspricht, und fällt heiss mit überschüssigem Ammoniak. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen, bis alles Kupfer entfernt ist; eventuell wird die Fällung wiederholt. Den Filterrückstand, der alles Tellur und Selen als Ferritellurit und Ferriselenit enthält, löst man in Salzsäure. Zu dieser Lösung fügt man überschüssige Weinsäure hinzu, macht mit Kalilauge alkalisch, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtrirt vom entstehenden Niederschlag ab. Tellur und Selen bleiben als Sulfide im Filtrat. Man säuert dasselbe mit Salzsäure an, lässt es an einem warmen Ort stehen, bis aller Schwefelwasserstoff entfernt ist, und filtrirt vom ausgeschiedenen Tellur- und Selendisulfid ab. Dieses löst man in Königswasser, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und fällt elementares Tellur und Selen aus, indem man Schwefeldioxyd durch die Lösung leitet. Man lässt noch 12 Stunden an einem warmen Ort stehen, filtrirt durch ein gewogenes Filter ab, trocknet bei 100° und wiegt.

Das Selen trennt man vom Tellur, indem man den Niederschlag mit concentrirter Cyankaliumlösung auskocht und abfiltrirt. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, worauf Selen als ziegelrother Niederschlag ausfällt, der nach dem Trocknen bei 100° gewogen wird. Das Tellur wird aus der Differenz bestimmt oder man fällt den kleinen in der Cyankaliumlösung gelösten Antheil nach der Entfernung des Selens durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Dieser Niederschlag wird mit dem in Cyankalium unlöslichen Antheil vereinigt, bei 100° getrocknet und als Tellur gewogen.

Die Bestimmung des geologischen Alters fossiler Knochen durch die chemische Analyse. Das von Carnot[2]) angegebene Princip erwies sich bei der Untersuchung eines Specialfalles durch J. M. van Bemmelen[3]) als richtig. Doch weist der Verfasser darauf hin, dass die Zeit nicht der einzige Factor in der chemischen Metamorphose der Knochen ist, dass also deren Zusammensetzung nicht allein vom geologischen Alter abhängt, sondern auch von der Natur der Schicht, in der sie liegen

[1]) The Journal of the American chemical society **17**, 280.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 538.

[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **15**, 84.

und von der Zusammensetzung und Bewegung des Grundwassers. Die Verhältnisszahlen, welche Carnot angab, wurden erhalten, indem er das Verhältniss von Fluor zu Phosphorsäure durch 0,0892 dividirte. Letztere Zahl entspricht dem Fluor-Phosphorsäureverhältniss im Apatit.

Analyse des Bodens und des Mergels. Gelegentlich einer Untersuchung der Frage, ob sich das Kalibedürfniss eines Bodens durch chemische Analyse feststellen lässt, prüfte O. Lemmermann[1]) die Angaben von Eggertz und Nilson[2]). Nach diesen letzteren sollten dem Boden durch 2procentige Salzsäure alle Pflanzennährstoffe entzogen werden können. Dem Verfasser gelang es jedoch nicht, auf diese Weise dem Boden diejenigen Nährstoffmengen an Kali zu entziehen, die er besitzen muss, um Pflanzen in normaler Weise zu ernähren. Obwohl er mit Salzsäure von $^{1}/_{16}$ % bis 5 % arbeitete, gelang es in keinem Falle, in dem auf dem verschiedenartig behandelten Boden gezogenen Hafer einen Hungerzustand für Kali hervorzurufen, geschweige denn den Boden in Beziehung auf das Kali steril zu machen. Selbst aus dem mit 5 procentiger Salzsäure extrahirten Boden vermochten die Pflanzen bei Topfversuchen noch eine grössere procentische Kalimenge aufzunehmen, als dieselben Pflanzen demselben Boden auf freiem Felde zu entziehen im Stande waren. Im übrigen kommt Lemmermann zu dem Resultat, dass bei einem Boden von weniger als 0,2351 % K_2O (in 10procentiger Salzsäure löslich) eine Kalidüngung für kalibedürftige Gewächse, wie Roggen und Weizen, angezeigt erscheint, dass dagegen bei einem Gehalt von mehr als 0,2424 % K_2O eine weitere Kalizufuhr für Hafer nicht aussichtsvoll erscheint.

Bei Mergeln und Ackererden bestimmt man den Gehalt an Calciumcarbonat gewöhnlich, indem man die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure frei macht und den gefundenen Kohlensäuregehalt auf Calciumcarbonat berechnet. Nach A. Mayer[3]) enthalten Mergel häufig kleinere oder grössere Mengen Ferrocarbonat und dieses wird dann als Calciumcarbonat mit bestimmt. Um das zu vermeiden, soll man nach Mayer die Kohlensäurebestimmung im Scheibler'schen Apparat[4]) vornehmen und zur Zersetzung der Carbonate Essigsäure

---

1) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **49**, 287.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 800.

3) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **51**, 339.

4) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 6. Aufl. **1**, 452.

(1 Theil Eisessig und 2 Theile Wasser) verwenden. Ferrocarbonat wird hierdurch so gut wie nicht angegriffen, wohl aber Magnesiumcarbonat. Es ist aber für die Beurtheilung eines Mergels für Meliorationszwecke ohne Belang, wenn man etwaiges Magnesiumcarbonat als Calciumcarbonat mit bestimmt.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Calciumcarbonats glauben A. Stutzer und R. Hartleb[1]) in der Destillation des Bodens oder Mergels mit der Lösung eines Ammonsalzes aufgefunden zu haben. Für 0,5 *g* $CaCO_3$ genügen 5 *g* Chlorammonium. Den Boden und das Salz bringt man in einen Erlenmeyerkolben von Jenaer Glas, fügt 200 *cc* Wasser hinzu, hält 45 Minuten im Sieden und fängt das Destillat in titrirter Schwefelsäure auf, die sich in Vorlagen von Jenaer Glas befindet. Eine dem Calciumcarbonat äquivalente Menge Ammoncarbonat soll sich verflüchtigen und zurückgemessen werden[2]). Nur bei Verwendung des angegebenen Ueberschusses von Ammonsalz und bei Benutzung Jenaer Glases wurden richtige Resultate erhalten.

Ferrocarbonat wird auch nach diesem Verfahren mit bestimmt. Die Verfasser fanden jedoch, dass, wenn frisch gefälltes Ferrocarbonat mit 200 *cc* Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammonsalz versetzt und destillirt wird, keine Einwirkung mehr stattfindet. Sie glauben durch die gleiche Operation die Einwirkung des Ferrocarbonats auch bei der Mergel- und Bodenanalyse ausschliessen zu können.

Untersuchungen nach dem von Stutzer und Hartleb angewendeten Princip stellten auch G. Baumert und P. Holdefleiss[3]) an, ohne bisher nähere Resultate zu veröffentlichen.

H. Schütte[4]) erhielt keine günstigen Ergebnisse bei seiner Nachprüfung dieser Methode Viele Mergel und Bodenproben lieferten danach wesentlich höhere Werthe als nach der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung. Die Verbindungen, welche diese Differenzen bei der Analyse veranlassen, sind höchst wahrscheinlich Doppelsilicate, die sich unter Abscheidung nicht reactionsfähiger Kieselsäure zersetzen und hierbei eine äquivalente Menge Ammoniak aus dem Chlorammonium frei

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 448.

2) Der Säureverbrauch, der sich bei einem blinden Versuch ergibt, ist zu berücksichtigen.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 543.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 854.

machen. Versuche mit natürlichen Zeolithen (Natrolith und Analcim) bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme. Was die Einwirkung des Ferrocarbonats anlangt, so ist eine Elimination desselben auf dem vorgeschlagenen Wege wohl nur bei frisch gefällten Präparaten möglich, nicht aber bei natürlichem Ferrocarbonat. Andererseits ist aber auch dessen Umsetzung mit dem Chlorammonium unvollständig. Man kann es also weder völlig von der Bestimmung ausschliessen, noch auch vollständig quantitativ ermitteln. Zum Schluss weist Schütte noch darauf hin, dass die Methode durchaus nicht immer übereinstimmende Werthe gibt, sondern dass man Differenzen erhält, wenn man nicht immer bis fast zur Trockne abdestillirt.

Die hauptsächlichste Fehlerquelle des Verfahrens von Stutzer und Hartleb hat R. Woy[1]) richtig erkannt. Chlorammoniumlösungen dissociiren sich bekanntlich sehr erheblich beim Kochen, und Ammoniak destillirt ab, während die äquivalente Salzsäuremenge sich nicht mit verflüchtigt. Es geht also mehr Ammoniak über, als den vorhandenen Carbonaten entspricht.

B. Tacke[2]) beschrieb folgende Methoden zur Analyse von Kalkdüngemitteln (gebrannter und gelöschter Kalk, Mergel, Abfallkalk), die vom Verband landwirthschaftlicher Versuchsstationen angenommen wurden. Die Proben müssen so fein gepulvert werden, dass sie durch ein Thomasphosphatsieb hindurchgehen. Von gebranntem oder gelöschtem Kalk von geringem Magnesiagehalt (bis zu 5 %) werden 0,25 *g* mit etwa 200 *cc* erwärmtem Wasser und 25 bis 50 *cc* $^1/_5$ normaler Schwefelsäure versetzt. Nach dem Wegkochen der Kohlensäure titrirt man mit Natronlauge oder Barytwasser unter Verwendung von Phenolphtaleïn zurück. Die Berechnung erfolgt auf CaO ohne Rücksicht auf den Magnesiagehalt. Bei Graukalken ist ausserdem eine Magnesiabestimmung auszuführen, und auf Grund derselben der Gehalt an Kalk in basisch wirkender Form zu berechnen. Bei Kalk- und Thonmergeln mit geringem Magnesiagehalt (bis zu 5 %) wird der Gehalt an wirksamen Bestandtheilen durch Bestimmung der Kohlensäure und Umrechnung derselben auf kohlensauren Kalk ermittelt. Bei dolomitischen Mergeln ist ausserdem eine Bestimmung der Magnesia auszuführen, und der Gehalt an solcher als Carbonat in Rechnung zu ziehen. Bei Gemischen von Kalkdüngemitteln

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**. 400.

2) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **52**. 76.

verschiedener Art (Aetzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen wie oben durch Titration bestimmt[1]. Abfallkalke (Nebenproducte der chemischen Industrie) müssen auf das Freisein von pflanzenschädlichen Stoffen geprüft werden.

H. Noll[2]) benutzte die von Tacke angegebene Titrirvorschrift zur Untersuchung von Mergeln. Er fand so meist etwas höhere Werthe als diejenigen, die sich aus der Kohlensäurebestimmung berechnen. Die Differenzen rühren von der Gegenwart leicht zersetzlicher Kalk- und Magnesiasilicate her. Der Fehler ist jedoch so gering, dass für die praktischen Zwecke der Mergeluntersuchung die volumetrische Methode genügend scharf ist. Ferrocarbonat wird bei derselben nicht mit bestimmt, denn die vom Eisen gebundene Schwefelsäure wird nach Noll beim Titriren mit Barytwasser in der Hitze mit zurückgemessen.

A. Petermann[3]) beschrieb den vollständigen Gang der Bodenanalyse, wie er in der Versuchsstation zu Gembloux benutzt wird. Das Verfahren, das sich im Auszuge nicht wiedergeben lässt, stützt sich in der Hauptsache auf die Methoden von R. Fresenius, Wolff, Grandeau und Müntz, die es in zweckmässiger und vielfach erprobter Weise combinirt. Auch E. W. Hilgard[4]) veröffentlichte eine zusammenfassende Abhandlung über die chemische und physikalische Untersuchung des Bodens.

Zur Bestimmung einiger chemischer und physikalischer Eigenschaften des Bodens arbeiteten M. Whitney und seine Mitarbeiter Methoden aus, bei denen es in letzter Linie immer auf die Messung eines elektrischen Leitungswiderstandes hinauskommt. Gräbt man geeignete Elektroden in bestimmter Entfernung von einander in den Boden ein und misst den Leitungswiderstand zwischen den Elektroden, so steht dieser — wenn man den Einfluss der Temperatur berücksichtigt — nach M. Whitney, F. D. Gardner und L. J. Briggs[5]) zur Bodenfeuchtigkeit in directer Beziehung. Will man die Boden-

[1]) Bei Mischdüngern aus stark magnesiahaltigen Kalken ist ausserdem Magnesia zu bestimmen.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 859.

[3]) Recherches de chimie et de physiologie appliquées à l'agriculture **3**, 15 (1898); vom Verfasser eingesandt.

[4]) Journal of the American chemical society **16**, 34.

[5]) Bulletin No. 6. U. S. Department of agriculture. Division of soils. (1897).

temperatur bestimmen, so gräbt man nach M. Whitney und L. J. Briggs[1]) ein Gefäss in den Boden ein, in welchem sich eine schwach alkoholische Kochsalzlösung befindet. Die Veränderlichkeit des Widerstandes dieser Lösung mit der Temperatur ist bekannt; misst man ihren Widerstand, so kennt man also zugleich ihre Temperatur und somit auch diejenige des Bodens, in den sie eingegraben ist. Minder einfach ist die Bestimmung der im Boden enthaltenen löslichen Salze. Nach M. Whitney und Th. H. Means[2]) mischt man eine abgewogene Bodenprobe mit einer bekannten Menge reinen Wassers und bestimmt den specifischen Widerstand. Dann wird ein gleiches Gewicht desselben Bodens mit verdünnter Salzlösung gemischt, und zwar mit einem eben so grossen Volumen wie dasjenige des Wassers beim ersten Versuch. Man bestimmt auch hier den specifischen Widerstand; er wird kleiner sein als zuvor. Die Menge des mit der Lösung hinzugefügten Salzes ist genau bekannt; ebenso sein Einfluss auf den Widerstand. Hieraus lässt sich die Menge der im Boden vorhandenen löslichen Bestandtheile berechnen, und zwar ausgedrückt in Molecularaequivalenten des angewandten Salzes. Die für diese drei Methoden nothwendigen Widerstandsmessungen werden mit Hülfe einer Telephon-Messbrücke vorgenommen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski.**

Das Atomgewicht des Nickels ist von Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman[3]) im Anschluss an ihre früher veröffentlichte Arbeit[4]) einer erneuten Revision durch Analyse des Nickelbromids unterworfen worden, und zwar einerseits, um eine noch weiter gehende Reinigung des zu analysirenden Materials durchzuführen, und andererseits, um die früheren auf der Brombestimmung beruhenden Atomgewichtsermittelungen durch die gleichzeitige Bestimmung des Broms und des Nickels zu ergänzen.

[1]) Bulletin No. 7. U. S. Department of agriculture. Division of soils (1897).
[2]) Bulletin No. 8. U. S. Department of agriculture. Division of soils (1897).
[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **20**, 352.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 726.

Der ungewöhnlich schwierigen Aufgabe, das Nickelbromid rein darzustellen, glauben sie insoweit Herr geworden zu sein, dass sie mit den von ihnen getroffenen Vorsichtsmaassregeln und nach Anbringung der nöthigen Correctionen das von ihnen dargestellte Material zu einer zuverlässigen Atomgewichtsbestimmung des Nickels benutzen konnten. Doch wird die früher dafür erhaltene Zahl nach dem jetzigen Ergebniss um nicht viel mehr als eine Einheit der zweiten Decimale geändert. Die Verfasser schicken noch voraus, dass sie dieselben Gewichte und dieselbe Wage wie früher benutzten, dass alle Wägungen des Nickelbromids auf den leeren Raum reducirt wurden, und gehen dann zur Beschreibung der Versuche über, welche sie behufs Darstellung eines möglichst reinen Materials angestellt haben.

Das Nickel, das sie zu ihren Versuchen verwandten, war nach dem Mond'schen Verfahren hergestellt und durch einige weitere Operationen gereinigt. (In der unten stehenden Atomgewichtstabelle mit III [1]) bezeichnet.) Nur für zwei Analysen nahmen sie weniger reines, aus Handelswaare dargestelltes. (In der untenstehenden Atomgewichtstabelle mit II [1]) bezeichnet.) Von der Anwendung von Glasgefässen sahen sie vollständig ab und benutzten bis auf die letzte Operation, nämlich das Sublimiren, zu der sie ein Porzellanrohr nehmen mussten, nur Platingefässe. Die einzige Verunreinigung, die hierbei noch in das Nickelbromid gelangen konnte, war Natriumbromid. Sie wiesen dasselbe durch Reduction des Nickelbromids und durch Auslaugen des schwammigen Metalls mittelst Wasser nach und fanden, dass ihr Nickelbromid im Mittel etwa $^1/_{10}$ % Natriumbromid enthielt.

Versuche, auch die Sublimation in Platinröhren oder wenigstens in mit Platinfolie ausgelegten Porzellanröhren vorzunehmen, ergaben wohl ein von Natriumbromid fast freies, dafür aber so platinhaltiges Material, dass sie sofort aufgegeben wurden. Der am meisten angezeigten Anwendung einer Nickelröhre stellte sich die kaum zu überwindende Schwierigkeit entgegen, die dazu nöthige Menge des Metalls vollkommen rein darzustellen. Zur Reinigung des Wasserstoffs benutzten sie eine Vorrichtung, die sie bei Gelegenheit der Revision des Atomgewichts des Kobalts näher beschreiben wollen, und in Bezug auf die Darstellung des Broms und der anderen Materialien weisen sie auf ihre frühere Arbeit hin.

---

[1]) Entsprechend den Bezeichnungen in der früheren Abhandlung der Verfasser.

Bei der Auswahl der Methode zur Nickelbestimmung prüften die Verfasser zunächst den elektrolytischen Weg. Da sie aber hierbei beobachteten, dass das Gewicht des so erhaltenen Nickels immer mehr betrug, als angewandt war, so wurde diese Methode sofort verlassen. Sie schreiben die Gewichtszunahme, die selbst bei einem Erhitzen des Metallhäutchens auf 120° vor dem Wägen nicht verschwand, dem Einschluss von Mutterlauge zwischen Metallschicht und Schale und vielleicht auch der Gegenwart von im Nickel occludirtem Wasserstoff zu. Die Verfasser glauben, dass die von Winkler gefundenen höheren Zahlen für das Atomgewicht sich durch diesen Umstand erklären lassen, da er obige Methode angewandt hat [1]).

Die Verfasser wandten sich sodann der Methode der Reduction des Nickelbromids zu und fanden, dass, wie dies von Baxter für Kobaltbromid festgestellt ist, sich hierzu feuchter Wasserstoff am besten eignet. Es gelingt damit die Reduction bei so niedriger Temperatur, dass sich bei Anwendung eines raschen Gasstroms kein Nickelbromid verflüchtigt, sondern alles Nickel in Form von Metall in dem Platinschiffchen zurückbleibt, in welchem ursprünglich das Bromid enthalten war.

Getrocknet und gewogen wurde das Nickelbromid genau so, wie es in der früheren Arbeit beschrieben ist. In Bezug auf den zur Reduction angewandten Apparat müssen wir auf das eine Abbildung enthaltende Original verweisen. Occludirten Wasserstoff enthielt das Metall, wie die Verfasser durch verschiedene Versuche nachwiesen, nicht.

Nach dem oben Gesagten enthielt das Nickelbromid noch geringe Mengen Bromnatrium, die in dem Metall zurückblieben; um diese zu ermitteln, wurde das schwammförmige Metall in einer Platinschale mit reinem Wasser digerirt, und in den Filtraten das Brom als Silberbromid bestimmt, aus dessen Gewicht dann das Natriumbromid berechnet wurde. Die nach Abzug des Natriumbromids sich ergebenden Mengen von reinem Nickel benutzten die Verfasser dann zur Berechnung des Atomgewichts, nachdem sie sich noch davon überzeugt hatten, dass das Nickel keine Verunreinigung mehr enthielt, die auf die erwünschte Genauigkeit der zu erhaltenden Zahl irgend welchen Einfluss hätte ausüben können.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 258; jedoch auch **34**, 498.

In der Lösung, die man durch Behandeln des reducirten Nickels mit Wasser bekam, fanden die Verfasser ausser dem Bromnatrium deutliche Mengen von Nickel in Form des Hydroxyds. Dass es Nickel und kein anderes Metall war, erkannten sie daraus, dass es ein schwarzes Sulfid und grünes Sulfat bildete, dass es mit Kaliumthiocarbonat die charakteristische Orangefärbung annahm und schliesslich eine schön rosa Flammenfärbung gab, die, wie die Verfasser gefunden zu haben glauben, Nickelhaloiden eigenthümlich ist[1]).

Die Verfasser stellten dann im Hinblick auf die Versuche, welche Krüss[2]) zu der Annahme des neuen Elementes Gnomium veranlasst hatten, noch Versuche darüber an, woher das dabei beobachtete Nickel in der Wasserlösung stammt, und constatirten, dass sich dasselbe in Form von Hydroxyd aufgelöst hatte. Aus diesem Grunde wurde auch das Natriumbromid als Silberbromid bestimmt, anstatt die einfachere Methode anzuwenden, nämlich den nach dem Eindampfen der Waschwasser erhaltenen Rückstand zu wägen, denn dass dies zu Fehlern geführt hätte, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor:

Nr. d. Analyse	Gewicht des Nickels g	Gewicht des mit Wasser extrahirten und bei 105° getrock. Rückstandes g	Gewicht des AgBr g	Gew. d. NaBr aus AgBr berechnet g	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht g
6	0,805	0.00330	0,00410	0,00225	0.00105
7	1,488	0,00895	0,01398	0,00767	0,00128
8	0,607	0.00400	0,00568	0,00311	0,00089

Zwei weitere Analysen sollten nur dazu dienen, nachzuweisen, dass der Theil des Rückstandes, der nicht bestimmt wurde, aus Nickeloxydhydrat bestand. Die Resultate der Analysen sind folgende:

Gew. des bei 105° getr. Rückstandes g	Gefund. AgBr g	Elektrol. gefälltes Ni g	Berechn. NaBr g	Berechn. $Ni(OH)_2$ g	Berechn. Gesammtgewicht des Rückstandes g	Nicht in Rechnung gezogenes Gewicht g
0,00925	0,01405	0,00092	0,00770	0,00146	0,00916	0,00009
0,00480	0,00630	0,00084	0,00345	0,00133	0,00478	0,00002

[1]) Die Verfasser weisen darauf hin, dass sowohl Krüss als auch Winkler ähnliche Flammenfärbungen beobachteten, welche von ersterem als durch das angebliche neue Element Gnomium, von letzterem als durch Kalium veranlasst angesehen wurden.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 28, 340 und 32, 378.

Schliesslich wurde noch durch qualitative Analyse die Abwesenheit von Kalk, Thonerde, Kieselsäure und sogar von Kali in der von dem reducirten Nickel abgegossenen Lösung nachgewiesen.

Die unter Verwendung ganz reinen Materials und unter Anbringung der erwähnten Correctur ausgeführten endgültigen Atomgewichtsbestimmungen sind in nachstehender Tabelle mitgetheilt.

Vierte Reihe. — O = 16. — Verhältniss von $NiBr_2 : Ni$.

Nr. der Analyse	Material	Gewicht des Nickelbromids im Vacuum *g*	Gewicht des Nickels im Vacuum *g*	Gewicht des abzuziehenden Natriumbromids[1] *g*	Corr. Gewicht des Nickelbromids *g*	Corr. Gewicht des Nickels *g*	Atomgewicht des Nickels
1	III.	2,83610	0,76366	0,00285	2,83325	0,76081	58,705
2	III.	3,21908	0,86641	0,00283	3,21625	0,86358	58,696
3	III.	2,31578	0,62431	0,00337	2,31241	0,62094	58,703
4	III.	2,88330	0,77707	0,00377	2,87953	0,77330	58,710
5	II.	2,29843	0,61872	0,00193	2,29650	0,61679	58,719
6	II.	2,99118	0,80497	0,00225	2,98893	0,80272	58,714
7	III.	5,52058	1,48823	0,00767	5,51291	1,48057	58,716
8	III a.	2,25280	0,60726	0,00311	2,24969	0,60415	58,710
						Mittel:	58,709

In Verbindung mit dem in der früheren Abhandlung bestimmten Brom kann man also aus dieser Tabelle eine vollständige Analyse des Nickelbromids ableiten. Hierdurch gelangt man zu nachstehendem Ergebniss:

Nickel		=	26,824 %
Gesammtbrom = 73,151 % =	An Nickel gebundenes Brom	=	73,062 „
Gesammtverunreinigung = 0,114 % =	Brom, gefunden in der Verunreinigung	=	0,089 „
	Natrium	=	0,025 „
	Summa	=	100,000 %.

Dass das Atomgewicht des Nickels nach den Resultaten dieser Arbeit um ein Geringes höher geworden ist, liegt daran, dass Natrium

[1]) Die Gewichte des Bromsilbers, aus denen das Natriumbromid berechnet wurde, waren 0,00520, 0,00516, 0,00615, 0,00687 und 0.00352 *g* in Nr. 1, 2, 3, 4 und 5. Die Zahlen für die Analysen Nr. 6, 7 u. 8 sind auf S. 806 angegeben.

ein etwas kleineres Aequivalent hat als Nickel, und die Umrechnung des erhaltenen Silberbromids auf Nickelbromid in der früheren Arbeit in Folge des im Nickelbromid enthaltenen Natriumbromids einen Fehler bedingte, der das Atomgewicht etwas zu klein erscheinen liess.

Nimmt man an, dass der Bromnatriumgehalt etwa der gleiche war wie bei dem oben beschriebenen Nickelbromid, so berechnet sich die zu addirende Correctur zu 0,015.

Es ergibt sich dann aus den früheren Versuchen:

			Atomgewicht von Nickel O = 16,000.
(*a*)	Vorläufige Bestimmung:	$2 AgBr : NiBr_2$	[58,695]
(*b*)		$2 AgBr : NiBr_2$	58,703
(*c*)		$2 Ag : NiBr_2$	58,704
(*d*)		$(NiBr_2—Ni) : Ni$	58,709
[(*e*)]		$2 AgBr : Ni$	58,706
[(*f*)]		$2 Ag : Ni$	58,707
			58,706.

Die Verfasser fügen zum Schluss noch eine kritische Zusammenstellung der bisher bekannten Arbeiten über das Atomgewicht des Nickels an.



Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch cursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Untersuchung der condensirten Milch auf Zuckergehalt.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 28. October 1897 beschlossen, dass die Untersuchung der condensirten Milch auf Zuckergehalt bis auf Weiteres nach der anliegenden Vorschrift zu erfolgen hat.

Berlin, den 5. November 1897. Der Reichskanzler.
Im Auftrage: v. Koerner.

Es werden 100 *g* der condensirten Milchprobe abgewogen, mit Wasser zu einer leicht flüssigen Masse verrührt und in einen Masskolben von 500 *cc* Inhalt gespült. Die Flüssigkeit wird darauf mit etwa 20 *cc* Bleiessig versetzt, zu 500 *cc* aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtrirt.

Vom Filtrat werden 75 *cc* in einen Kolben von 100 *cc* Inhalt gebracht, mit etwas Thonerdebrei versetzt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt und die directe Polarisation ermittelt.

Ferner werden 75 *cc* des obigen selben Filtrats mit 5 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 versetzt, nach Vorschrift der Anlage B der Ausführungs-Bestimmungen zum Zuckersteuergesetz invertirt, zu 100 *cc* aufgefüllt, filtrirt und, wie in Anlage B vorgeschrieben, die Inversionspolarisation für 20° C. bestimmt.

Die vom Rohrzucker stammende directe Polarisation x berechnet sich nach der Gleichung

$$x = \frac{1,016 \;.\; P - J\,20}{1,3426},$$

worin P die beobachtete directe, J 20 die gefundene Inversionspolarisation bedeutet.

Aus der Polarisation der verdünnten Lösung findet man durch Multiplication mit 0,26048 den Procentgehalt der verdünnten Lösung an Rohrzucker. Da die verdünnte Lösung 15 *g* der condensirten Milch enthält, so ist der Zuckergehalt der letzteren 6,667 mal grösser. Die durch Multiplication des Procentgehalts der verdünnten Lösung mit 6,667 erhaltene Ziffer ist, da die vorgenommenen Untersuchungen dies als

wünschenswerth erscheinen lassen, mit dem Korrectionsfactor 0,962 zu multipliciren und das Resultat als amtlich ermittelter Gehalt der condensirten Milch an Zucker anzugeben.

Beispiel: 100 *g* condensirte Milch werden, wie oben angegeben, mit Wasser verrührt, mit 20 *cc* Bleiessig geklärt, zu 500 cc aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtrirt. Vom Filtrat werden 75 *cc* nach Zusatz von etwas Thonerde zu 100 *cc* aufgefüllt. Die directe Polarisation des Filtrats P sei + 28,10. Ferner werden 75 *cc* nach Vorschrift invertirt und zu 100 cc aufgefüllt. Die Inversionspolarisation dieser Lösung J 20 werde zu — 0,30 ermittelt. Setzt man diese beiden Zahlenwerthe für P und J 20 in die oben angegebene Formel, so erhält man

$$x = \frac{1,016 \, . \, 28,10 + 0,30}{1,3426} = 21,48.$$

Durch Multiplication dieses für x erhaltenen Werths mit 0,26048 findet man 5.59 als den Procentgehalt der verdünnten Lösung an Rohrzucker. Durch Multiplication dieser Zahl mit 6,667 erhält man den Procentgehalt der condensirten Milch an Rohrzucker = 37,27 Procent. Dieses Resultat ist schliesslich noch mit dem Korrectionsfactor 0,962 zu multipliciren und der so erhaltene Werth 35,85 Procent als amtlich ermittelter Gehalt der condensirten Milch an Rohrzucker anzugeben.

Prüfungsbestimmungen für Thermometer.

Ueber die Prüfung von Thermometern hat die physikalisch-technische Reichsanstalt die nachstehenden Bestimmungen erlassen, welche vom 1. April 1898 ab an die Stelle der unterm 9. November 1888 (Central-Blatt für das Deutsche Reich Seite 934)[1]) bekannt gegebenen Vorschriften treten.[2])

Die physikalisch-technische Reichsanstalt — Abtheilung II — und die ihrer technischen Controle unterstehende Grossherzoglich sächsische Prüfungsanstalt für Glasinstrumente zu Ilmenau führen die Prüfung von Thermometern auf Grund der nachstehenden Bestimmungen aus.

I. Vorbemerkungen.

§ 1.

Zur Prüfung zugelassen sind Thermometer aus Glas, welche mit Quecksilber, Alkohol, Toluol oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit gefüllt sind.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *27* (1889).

2) Die Prüfungsbestimmungen der Thermometer für ärztliche Zwecke und der Thermometer für häuslichen Gebrauch sind hier nicht mit abgedruckt, weil sie für den analytischen Chemiker nicht in Betracht kommen. D. R.

Sie werden unterschieden als:

a) Haupt-Normalthermometer;
b) Thermometer für wissenschaftliche Zwecke (Laboratoriumsthermometer);
c) Thermometer für meteorologische Zwecke und Siedethermometer für Höhenbestimmungen;
d) Thermometer für gewerbliche Zwecke (Fabriksthermometer).

Die Haupt-Normalthermometer werden nur von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft.

Ueber die Zulassung anderer Thermometer entscheidet, soweit nicht im Folgenden dafür bereits Bestimmungen vorgesehen sind, die physikalisch-technische Reichsanstalt. Jedoch können Anträge auf Zulassung auch bei der Grossherzoglich sächsischen Prüfungsanstalt zu Ilmenau gestellt werden.

Bei allen zur Prüfung eingereichten Thermometern müssen Constructionsfehler vermieden sein, welche Unsicherheiten und Unstetigkeiten in den Temperaturangaben veranlassen können oder die Ablesbarkeit erschweren.

§ 2.

Die Prüfung zerfällt in die Vorprüfung und Hauptprüfung. Erstere erstreckt sich auf die in §§ 4 bis 10 aufgeführten allgemeinen Bestimmungen, letztere umfasst die eigentliche thermometrische Untersuchung und beginnt mit einer mindestens achttägigen Beobachtung der Thermometer hinsichtlich der Unveränderlichkeit ihrer Angaben (durch Eispunktsbestimmungen oder dergleichen).

Die weitere Prüfung erfolgt sodann, je nach Beschaffenheit der zu prüfenden Instrumente,

a) durch Bestimmung des Fundamentalabstandes, durch Kalibrirung und Vergleichungen mit Normalthermometern
oder
b) nur durch Vergleichung mit Normalthermometern in Temperatur-Bädern.

Wenn es die Eintheilung des Thermometers zulässt, wird stets die Grösse der Eispunktsdepression bestimmt und in dem Prüfungsscheine (vergleiche § 17) angegeben.

Bei der Prüfung von Maximum- oder Minimumthermometern (für meteorologische oder andere Zwecke) treten zu den unter b angegebenen Vergleichungen Controlversuche zur Feststellung ihres sicheren Functionirens hinzu. Die in beiden Prüfungsreihen ermittelten Fehler dürfen bei Eintheilung dieser Thermometer in

$^1/_{10}$ oder $^1/_5$ ^{0} um nicht mehr als 0,08 ^{0} C.
$^1/_1$ « $^1/_2$ ^{0} « « « « 0,2 ^{0} «

von einander abweichen.

Für Maximumthermometer berechnen sich die zulässigen Unterschiede aus der Länge der betreffenden Quecksilberfäden.

Die Prüfung hat sich auch darauf zu erstrecken, ob die Maximum-Vorrichtung dem Herunterschleudern des Quecksilberfadens keinen zu grossen Widerstand leistet.

§ 3.

Die zu Grunde gelegte Temperaturscala ist diejenige des Wasserstoffthermometers, wie sie durch Beschluss des Bureau international des Poids et Mesures vom 15. October 1887 für das internationale Maass- und Gewichtswesen angenommen worden ist (vergl. die Anmerkung zu § 12, Seite 7).

II. Allgemeine Bestimmungen.

§ 4.

Das zur Herstellung der Thermometer benutzte Glas soll möglichst geringe thermische Nachwirkung haben. Sofern Glassorten zur Verwendung kommen, deren thermisches Verhalten nicht hinreichend bekannt ist oder sich als ungünstig erweist, müssen die Thermometer vor der Prüfung 1 bis 4 Monate ablagern. In diesem Falle werden die Einsender hiervon benachrichtigt.

Thermometer, welche in Temperaturen über 100° C. zu prüfen sind, sowie alle feineren in § 1 unter a, b u. c genannten Thermometer müssen vor der Einlieferung einem künstlichen Alterungsverfahren unterworfen worden sein. Dasselbe besteht je nach der Höhe ihrer Temperaturangaben in einer 10- bis 30stündigen Erhitzung auf die höchste Temperatur, welche sie anzeigen sollen, und einer darauf folgenden langsamen Abkühlung. Bei Einreichung der Thermometer ist demgemäss die Erklärung, dass die Erhitzung stattgefunden hat, beizufügen.

Hochgradige Thermometer bis 550° C. sind aus dem Jenaer Borosilicatglas 59^{III} oder einem ähnlich schwer schmelzbaren Glase herzustellen; solche für Temperaturen bis 420° C. können auch aus dem Jenaer Normal-Thermometerglas 16^{III} (mit rothviolettem Streifen) oder aus dem Greiner & Friedrichs'schen Resistenzglas (mit blauem Streifen) hergestellt sein.

§ 5.

Die Capillarröhre muss rein sein und ein gleichmässig verlaufendes Kaliber haben. Thermometer der Gruppen § 1a, b, c u. d sollen am oberen Ende der Capillare eine birnförmige Erweiterung besitzen. In dem Capillarrohr selbst aufgeblasene Erweiterungen müssen zweckentsprechend und ohne Verengerung der anliegenden Capillarrohrtheile

(falls solche Verengerungen nicht einem besonderen Zwecke dienen) gestaltet sein, um die Abtrennung von Quecksilber auf dem Transport oder beim Gebrauche der Instrumente zu verhindern. Das obere Ende der Capillare soll frei sichtbar sein und darf durch die Verschlusskappe nicht verdeckt werden.

§ 6.

Das Quecksilber muss rein und trocken sein, sodass beim Zurückgehen des Fadens an keiner Stelle der Capillare sich Theilchen von ihm abtrennen. Die Quecksilbersäule darf beim stossfreien Umkehren des Thermometers weder nach dem Ende der Capillare fliessen, noch sich in Theile trennen. Ausgenommen hiervon sind Thermometer mit besonders langem oder breitem Faden und solche mit aussergewöhnlich grossem Gefäss.

Andere zur Füllung der Thermometer benutzte Flüssigkeiten müssen von solcher Beschaffenheit sein, dass beim Zurückgehen des Flüssigkeitsfadens weder sichtbare Tropfen zurückbleiben, noch der etwa verwendete Farbstoff sich aussondert.

Die Anwendung von Flüssigkeiten mit zu niedrigem Siedepunkt ist wegen der Möglichkeit des Abdestillirens nach dem Ende der Capillare zu vermeiden.

Thermometer mit Temperaturmessungen über 280° C. müssen oberhalb des Quecksilbers mit einem trockenen Gase (Stickstoff, Kohlensäure oder dergl.) von entsprechendem Drucke gefüllt sein.

§ 7.

Die Scalentheilung soll ohne augenfällige Eintheilungsfehler in dauerhafter Weise ausgeführt sein und bei Einschlussthermometern möglichst nahe an der Capillarröhre anliegen, damit an allen Stellen eine sichere und unzweideutige Ablesung sich ausführen lässt.

Bei Stabthermometern soll die Länge der kürzesten Theilstriche im Allgemeinen wenigstens $^1/_6$ des Rohrumfanges betragen.

Die Theilung soll durch die Worte „hunderttheilig“, „Celsius“ oder dergl. in ihrer Art gekennzeichnet und deutlich beziffert sein. Erweiterte Theile des Capillarrohrs dürfen nicht mit einer Theilung versehen sein.

Die Theilung soll über das zu benutzende Temperaturintervall nich unnöthig weit hinausreichen. Oberhalb der höchsten und unterhalb der niedrigsten zu prüfenden Scalenstelle müssen jedoch stets noch einige Theilstriche vorhanden sein.

Thermometer mit Réaumur-Scalen sind von der Prüfung ausgeschlossen. Eine Ausnahme hiervon bilden bis zum Schlusse des Jahres 1900 die Thermometer für gewerbliche Zwecke (siehe § 1 d).

§ 8.

Die Scala der Einschlussthermometer soll sicher und unverrückbar befestigt sein, jedoch muss sie sich nach einer Richtung hin gegen das Umhüllungsrohr frei ausdehnen können, ohne Durchbiegungen zu erleiden. Thermometer mit Papierscalen werden nur bis 60 ° C. geprüft.

Die Lage der Scala gegen die Capillare oder das Umhüllungsrohr soll durch eine Strichmarke controlirbar sein. Letztere ist, wenn angängig, auf der **rechten** Seite des Thermometers anzubringen und darf die Ablesung an der betreffenden Stelle nicht erschweren.

Das Umhüllungsrohr von Einschlussthermometern soll, soweit nicht bei den besonderen Bestimmungen (§§ 11 bis 14) Abweichungen zugelassen sind, oben zugeblasen oder mit einer zweiten Strichmarke in der Nähe des Endes der Scala versehen sein.

§ 9.

Thermometer mit abnehmbaren freiliegenden Scalen sind nur unter die Gattung d (Fabriksthermometer) zulässig. Die Röhren solcher Thermometer müssen unverrückbar befestigt sein, dicht an den Scalen anliegen oder in dieselben eingelassen sein und zur Controle ihrer Lage Strichmarken haben. Die Befestigung der Röhren muss so eingerichtet sein, dass letztere sich zur Prüfung und Stempelung abnehmen lassen.

Bei den Thermometern mit freiliegenden Scalen werden ausser den Thermometerröhren auch die Scalen gestempelt (vergl. § 17).

§ 10.

Die Thermometer können Angaben einer Fabriksnummer, Firma, Handelsmarke oder dergl. tragen. Sinnwidrige Aufschriften und solche, welche mit den Prüfungsergebnissen in Widerspruch stehen, sind unzulässig.

Maximum- und Minimumthermometer sollen durch Aufschrift als solche gekennzeichnet sein.

Auf jedem Thermometer muss genügend freier Raum zur Anbringung des Stempels (vergl. § 17) und erwaiger anderweitiger Bezeichnungen (vergl. § 18) vorhanden sein.

III. Besondere Bestimmungen.

Im Nachstehenden sind die Prüfungsanforderungen und zulässigen Fehlergrenzen für die verschiedenen im § 1 aufgeführten Gattungen von Thermometern angegeben.[1])

§ 11.

Haupt-Normalthermometer müssen fundamental bestimmbare Quecksilber-Thermometer sein, d. h. die Punkte 0 und 100 auf ihrer Scala

[1]) §§ 15 u. 16 sind aus dem S. 2, Anmerkung 2 angeführtem Grunde weggelassen worden.

enthalten und in sich kalibrirbar sein. Ihre Prüfung erfolgt ausschliesslich durch die physikalisch-technische Reichsanstalt.

Die Theilung dieser Thermometer muss gleichförmig fortschreiten, d. h. ohne Berücksichtigung der Kaliberfehler ausgeführt sein. Etwaige Theilungsfehler dürfen nicht mehr als $^1/_{20}$, die Strichbreite darf nicht mehr als $^1/_{10}$ des kleinsten Intervalls betragen.

Die Capillarröhre muss am oberen Ende eine birnförmige Erweiterung haben und luftleer sein. Die Untersuchung dieser Thermometer wird innerhalb der Temperaturgrenzen — 30 bis + 100° C., und zwar wenigstens von 10 zu 10° ausgeführt.

Die Fehlergrenzen betragen:

1. Für den Fundamentalabstand 0,10° C.,
2. für die Kaliberfehler als Differenz der grössten Abweichungen 0,25° C.
3. Die Depression des Eispunkts nach halbstündiger Erwärmung auf 100° C. darf 5 Minuten nach der Einbettung des Thermometers in Eis nicht mehr als 0,10° C. betragen.

In der Prüfungsbescheinigung werden die Correctionen für Kaliber, Fundamentalabstand, Eispunkt, Reduction auf das Gasthermometer einzeln in 0,001° und die Gesammtfehler auf 0,01° abgerundet angegeben.

§ 12.

Als Laboratoriumsthermometer werden die für wissenschaftliche oder technische Untersuchungen in Laboratorien bei Temperaturmessungen zwischen — 80 und + 550° C. dienenden Thermometer bezeichnet [1]).

Die Fehlergrenzen betragen:

für das Temperaturintervall	bei Eintheilung der Scala in:	
	ganze oder vielfache eines Grades	Unterabtheilungen eines Grades
von —80° bis —30°	2° C.	1° C.
„ —30 „ 0	1	0,5
„ 0 „ 100	0,5	0,25
„ 100 „ 200	1	0,5
„ 200 „ 300	2	1
„ 300 „ 400	3	2
„ 400 „ 550	5	4

[1]) Für Temperaturen über 100° C. gilt bis auf Weiteres die Luftthermometerscala, da sich die internationale Vereinbarung (vergl. § 3) nur auf das Intervall von 0 bis 100° erstreckt und die Vergleichungen mit dem Wasserstoffthermometer über 100° zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind.

Die Prüfung erfolgt bei Eintheilung in

Eintheilung	Prüfung	Bedingung
$^1/_{10}{}^0$ C.	wenigstens von 10 zu 10°,	
$^1/_5{}^0$ „	„ „ 15 „ 15°,	
$^1/_2$ oder $^1/_1{}^0$ „	„ „ 20 „ 20°,	wenn die Länge von 10° mehr als 40 *mm* beträgt.
$^1/_2$ „ $^1/_1{}^0$ „	„ „ 25 „ 25°,	wenn die Länge von 10° mehr als 20 *mm* und weniger als 40 *mm* beträgt.
$^1/_2$ „ $^1/_1{}^0$ „	„ „ 50 „ 50°,	wenn die Länge von 10° mehr als 8 *mm* und weniger als 20 *mm* beträgt.
$^1/_2$ „ $^1/_1{}^0$ „	„ „ 100 „ 100°,	wenn die Länge von 10° weniger als 8 *mm* beträgt.

§ 13.

1. Als meteorologische Thermometer werden die zur Bestimmung der Temperatur der Luft, der Gewässer, des Erdbodens, der Sonnenstrahlung, des Thaupunkts u. s. w. dienenden Thermometer bezeichnet.

Die Scala kann jedes beliebige Intervall zwischen den Grenzen — 70 und + 100° C. umfassen.

Die Prüfung geschieht:

bei Eintheilung in		Fehlergrenze
$^1/_5$ oder $^1/_{10}{}^0$ C.	wenigstens von 10 zu 10°	wie in § 12 angegeben.
$^1/_2$ „ $^1/_1{}^0$ C.	„ „ 20 „ 20°	

2. Siedethermometer für Höhenbestimmungen dürfen sowohl nach Graden Celsius, wie nach Millimetern der Spannung des Wasserdampfs unter verschiedenen Drucken getheilt sein und das Intervall von + 70 bis 102° C. umfassen, auch eine Hülfstheilung in der Nähe des Nullpunkts haben. Um bei längerem Gebrauche dieser Thermometer auf Forschungsreisen nachträgliche Standänderungen möglichst auszuschliessen, ist es nothwendig, dass die Instrumente vor ihrer Einreichung einem künstlichen Alterungsverfahren unterworfen werden (vergl. § 4).

Die Prüfung geschieht wenigstens von 4 zu 4° oder bei Millimetertheilung von 50 zu 50 *mm*. Die Fehler dürfen 0,1° C. bezw. 3 *mm* nicht überschreiten. Ist eine Hülfstheilung bei 0° vorhanden, so wird die Depression des Eispunkts nach halbstündiger Erwärmung des Thermometers auf 100° bestimmt; sie darf nicht mehr als 0,1° C. betragen. Ist jedoch eine solche Hülfstheilung nicht vorhanden, so wird die Depression eines der untersten Punkte der Scala bestimmt.

§ 14.

Die Prüfung dieser sehr verschiedenartig gestalteten Thermometer, welche zum Theil ungewöhnlich grosse Dimensionen haben, wird nur insoweit übernommen, als es die vorhandenen Prüfungseinrichtungen zulassen.

Für diese Thermometer gelten die doppelten Beträge der im § 12 aufgeführten Fehlergrenzen.

Thermometer aus nachwirkungsfreiem Glase bis 100° C., deren Fehler überall weniger als 0,05° C. betragen, können als „fehlerfrei“ bezeichnet werden. Die Anzahl der zu prüfenden Scalenstellen wird nach den in demselben Paragraphen angegebenen Bestimmungen festgesetzt, soweit nicht Thermometer von ungewöhnlicher Länge in Frage kommen.

Bei langen Fabriksthermometern muss die Verbindungscapillare zwischen Gefäss und Scala so fein gewählt werden, dass die Angaben des Thermometers durch die Temperatur des Halses, im Verhältniss zu der bei diesen Instrumenten erforderlichen Genauigkeit, nicht merklich beeinflusst werden. Wird die Prüfung in höheren Temperaturen verlangt, so sind Fabriksthermometer, welche mit einem längeren Halse versehen sind, dessen Inhalt nicht auf andere Weise zuverlässig bestimmt werden kann, vor der Füllung unter Druck zur Feststellung des Inhalts der Verbindungscapillare einzureichen.

IV. Prüfungsbescheinigung, Gebühren und Abfertigungsfristen.

§ 17.

Thermometer, welche mit Prüfungsscheinen versehen werden, erhalten als Kennzeichen der vollzogenen Prüfung seitens der physikalisch-technischen Reichsanstalt

den Reichsadler und PTR,

seitens der Grossherzoglich sächsischen Prüfungs-Anstalt zu Ilmenau

den Reichsadler und GS.

Ausserdem erhalten sie eine laufende Nummer, mit welcher alle eingereichten Instrumente, mit Ausnahme unzulässig befundener ärztlicher Thermometer, versehen werden.

Bei den im § 1 unter a, b, c u. d aufgeführten Thermometern wird ausserdem noch die Jahreszahl hinzugefügt.

Die Prüfungsscheine enthalten neben der Angabe der thermometrischen Fehler erforderlichenfalls auch Mittheilungen über die Art und Verwendung der betreffenden Thermometer.

Die Abrundung der durch die Prüfung ermittelten thermometrischen Fehler richtet sich nach der Art der Eintheilung und nach dem Ergebnisse der Prüfung, sofern nicht für die einzelnen Klassen von Thermo-

metern ein besonderes Verfahren in den vorstehenden Bestimmungen vorgeschrieben ist.

Die ermittelten Fehler werden in der Regel **auf ganz** eintauchenden Flüssigkeitsfaden und auf verticale Lage des Thermometers bezogen.

Bedingt der Gebrauch der Thermometer dagegen, dass der Flüssigkeitsfaden aus dem Raume herausragt, dessen Temperatur gemessen werden soll, so muss bei der Einreichung angegeben werden, wie tief das Thermometer in das Temperaturbad eintaucht, und welche mittlere Temperatur für den herausragenden Faden angenommen werden kann.

§ 18.[1])

1. Haupt-Normalthermometer durch Kalibrirung von 10 zu 10° zwischen 0 und 100° C . . . . 20,00 Mark.

Für jeden weiteren Punkt mehr . . . . 1,00 «

Für Bestimmung der Depressionsconstanten, der Druckcoëfficienten und ähnliche andere Prüfungsarbeiten nach Maassgabe der aufgewendeten Zeit pro Stunde . . . . 3,00 «

2. Laboratoriumsthermometer, meteorologische Thermometer und Siedethermometer für Höhenbestimmungen.

a) Für jede Prüfung einer Scalenstelle:

in Temperaturen	bei Abrundung der Fehler auf weniger als 0,1°	bei Abrundung der Fehler auf 0,1° oder mehr
zwischen —80 und —30° C.	—	1,00 ℳ
„ —30 „ 0 „	0,75 ℳ	0,50 „
„ 0 „ 50 „	0,25 „	0,15 „
„ 50 „ 100 „	0,50 „	0,40 „
„ 100 „ 200 „	0,75 „	0,60 „
„ 200 „ 300 „	1,00 „	0,80 „
„ 300 „ 400 „	—	1,00 „
„ 400 „ 550 „	—	1,50 „

b) Für besondere Untersuchung der Extremvorrichtung bei meteorologischen Maximum- und Minimumthermometern ausserdem . . . . 0,30 Mark.

c) Für Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung (zum Beispiel Beckmann'sche Thermometer) bei einem Scalenumfange von 5 bis 6°:

Einfache Kalibrirung von Grad zu Grad . 5,00 «

Vollständige Kalibrirung von 0,5 zu 0,5° 15,00 «

---

[1]) Die in nachstehendem Paragraphen angegebenen **Prüfungsgebühren** werden entsprechend dem Mehraufwand an Zeit und Material **erhöht, wenn** die Prüfung und Ablesung der Thermometer in Folge ihrer **Construction erschwert ist.**

Vollständige Kalibrirung von 0,5 zu 0,5° und Angabe der Correctionen von 0,1 zu 0,1° . . . . 20,00 Mark
Eine zugehörige Gradwerthbestimmung . . 3,00 «
Jede fernere Gradwerthbestimmung . . . 1,00 «

d) Für Isolations- und andere Thermometer, welche wegen ihrer besonderen Construction einen aussergewöhnlichen Zeitaufwand erfordern, nach Maassgabe der darauf verwendeten Zeit, mindestens jedoch pro Punkt . . . . 0,75 «

e) Für Auskühlen (künstliches Altern) eines Thermometers pro 100° C. Scalenumfang . . 1,00 «
Für jedes weitere Instrument gleicher Art . 0,50 «

3. Gewerbliche Thermometer.

a) Kellerthermometer an 3 Stellen . . . . . 0,50 «

b) Maischthermometer an 5 Stellen . . . . 1,30 «

c) Stockthermometer (zwischen 0 und 100°) an 5 Stellen . . . . 1,50 «

d) Im Uebrigen Gebühren wie unter 2.

4. Thermometer, welche als unzulässig zurückgewiesen werden.

a) bei der Vorprüfung pro Stück . . . . . 0,15 Mark,

b) bei der Hauptprüfung pro Stück . 0,20 bis 1,50 « je nach der aufgewendeten Arbeitszeit.

5. a) Für die Aufbringung der amtlichen Nummer, für Stempelung und Ausstellung eines Prüfungsscheins gelangen Gebühren nicht zur Erhebung.

b) Für Abschrift eingesandter alter Scheine . . 0,10 Mark,

c) Für Neuausfertigung verloren gegangener Scheine 0,50 «

6. Für Aufbringung der Unterscheidungsnummern vor der Prüfung (vergl. § 20 Nr. 3) pro 10 Stück . . . . — Mark.[1])

7. Aufätzen einer Strichmarke oder einer der im § 7 und 10 vorgeschriebenen Bezeichnungen pro Stück . . . . . 0,10 Mark.

8. Für Beschädigungen bei der Prüfung und Abfertigung der Thermometer kann Ersatz nicht beansprucht werden.

§ 19.

Die Prüfung der Thermometer wird nach der Reihe des Einganges, bezw. des Datums des Poststempels ausgeführt; die Vorprüfung erfolgt unmittelbar nach Eingang der betreffenden Thermometer, ihre Abfertigung je nach der Geschäftslage und dem Umfange der Prüfung innerhalb von 3 bis 4 Wochen.

---

[1]) Im Central-Blatt für das Deutsche Reich vom 11. Februar 1898, S. 83 fehlt die Angabe dieser Gebühr.

V. Anhang.

§ 20.

1. Thermometer, welche ohne Hülsen zur Prüfung eingesandt werden sind einzeln mit Seidenpapier zu umwickeln und entweder schichtweise zwischen Holzwolle in die Kiste einzulegen, oder sie sind zu je 10 bis 20 Stück in Pappkästchen zu verpacken, und diese zwischen Holzwolle in die Kiste einzusetzen.

Werden hingegen die Thermometer in ihren zugehörigen Hülsen verschickt, so können diese unmittelbar in Holzwolle gelegt werden.

Die zur Verpackung benutzten Kisten müssen entsprechend geräumig sein, um bei der Rücksendung auch noch die Prüfungsscheine aufnehmen zu können. Falls diese in der Kiste nicht untergebracht werden können, müssen sie als Brief oder bei grösserer Anzahl als Packet gesandt werden, wodurch Mehrausgaben entstehen.

2. Für die Verpackung von Normalthermometern etc. gilt im Wesentlichen das vorstehend Gesagte, nur dass hierbei mit noch mehr Sorgfalt zu verfahren ist, da diese Instrumente ihrer grösseren Länge wegen mehr der Gefahr des Bruches ausgesetzt sind. Es empfiehlt sich, feinere, besonders werthvolle Instrumente stets in Etuis zu verpacken und vorher sorgfältig mit Seidenpapier oder Watte zu umwickeln.

3. Die Thermometer sowohl wie ihre Hülsen sollen zur leichteren Unterscheidung bei der Prüfung mit einer Nummer versehen sein, welche anderenfalls gegen die im § 18 Nr. 6 angesetzte Gebühr nachträglich aufgebracht werden kann, worüber die Entscheidung dem Ermessen der betreffenden Prüfungsstelle überlassen bleibt. Zweckmässig geschieht diese Numerirung bei den Thermometern auf der Vorderseite und am oberen Ende des Rohres, und zwar unter Benutzung von Lackfarben.

4. Da Sendungen mit Werthangabe auf dem Transport eine besonders sorgfältige Behandlung erfahren, so empfiehlt es sich, grössere Kisten oder feinere Normalthermometer, besonders kurz vor Feiertagen (hauptsächlich zu Weihnachten) stets unter Werthangabe abzusenden. Die dadurch entstehenden Mehrkosten, nämlich zweimal Versicherungsgebühr für Werthangabe bis 100 Mark = 0,20 Mark und zweimal Mehrgebühr für das Abtragen = 0,10 Mark, zusammen 0,30 Mark, dürften wegen der vermehrten Sicherheit kaum in Betracht kommen.

Charlottenburg, den 25. Januar 1898.

Physikalisch-technische Reichsanstalt.
Kohlrausch.

Bekanntmachung, betreffend Vorschriften für die Zollabfertigung von Mineralölen.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 26. Mai 1898 beschlossen, den nachstehenden Vorschriften für die Zollabfertigung von Mineralölen mit der Maassgabe die Zustimmung zu ertheilen, dass die neuen Bestimmungen mit dem 1. August 1898 in Kraft treten.

Berlin, den 26. Mai 1898. Der Reichskanzler.
Im Auftrage: v. Koerner.

1. Die Untersuchung der Mineralöle für die zollamtliche Abfertigung erfolgt nach Maassgabe der unter A beiliegenden Anleitung.

   (Die Bestimmungen von Absatz 2, 3 und 4 sind hier nicht mit abgedruckt, weil sie für den analytischen Chemiker nicht in Betracht kommen.)

Anleitung zur Untersuchung der Mineralöle für die zollamtliche Abfertigung. A.

1. Bestimmung der Siedetemperatur der Mineralöle.

Beschreibung des Apparats.[1])

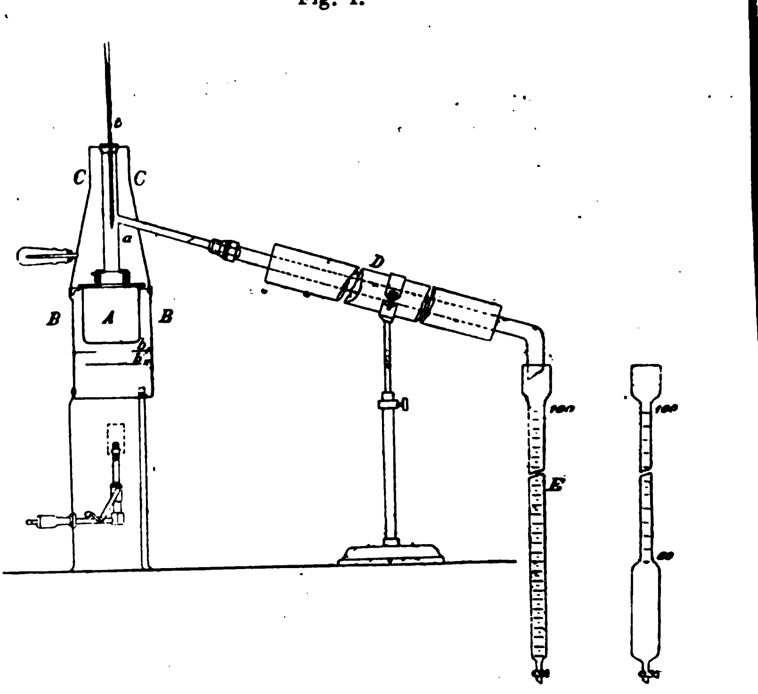
Der nachstehend in $^1/_8$ der natürlichen Grösse abgebildete Apparat (Fig. 1) besteht aus einem zur Aufnahme von 100 *cc* Mineralöl bestimmten vernickelten Metallkesselchen A, das mittelst Conus und Bajonettverschluss mit dem Helmaufsatz a verbunden ist; t ist ein mittelst Kork in a befestigtes bis auf 360° C. gehendes Thermometer, dessen Nullpunkt genau in gleicher Höhe mit dem oberen Ende des Helmaufsatzes steht, wenn das Quecksilbergefäss die in der Zeichnung angedeutete Stellung hat, das heisst mit seinem oberen Ende gerade bis zur Entbindungsröhre reicht. Kesselchen und Helmaufsatz sind von dem Blechmantel BB mit abnehmbarem konischen Deckel (Hut) CC umgeben; unten befinden sich zwei Blechböden b, und b,, und unter diesen ein guter Bunsenbrenner, der in einem Schlitz des Mantelfusses auf- und abwärts beweglich ist. Mittelst einer Flanschverschraubung steht das Dampfentbindungsrohr des Kesselchens A mit dem aus vernickeltem Metall angefertigten Liebig'schen Kühler D in Verbindung, an dessen unterem Ende die Messbürette E aufgestellt wird. Es sind solche zu 60 und 100 *cc*, in $^1/_{10}$ getheilt, erforderlich.

---

1) Der vollständige, geaichte und beglaubigte Apparat (mit allem Zubehör, 1 Thermometer, 2 Büretten, 2 Kolben) wird nach einer Bekanntmachung des Finanzministeriums von der Firma Sommer u. Runge, Berlin SW, Wilhelmstrasse Nr. 122 zum Preise von 183,60 M. geliefert.



Fig. 1.



Der Apparat nebst zugehörigem Thermometer muss von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft und beglaubigt sein; auch dürfen zu den Untersuchungen nur geaichte Kölbchen und Büretten verwendet werden.

Ausführung des Versuchs.

a) Prüfung der leichten Mineralöle (Benzin, Ligroin, Petroleumäther etc.).

Der Apparat wird an einem möglichst zugfreien Orte aufgestellt; Hut C und Helm a werden abgenommen. Hierauf werden 100 *cc* des zu untersuchenden Oeles bei einer von der vorhandenen Zimmertemperatur um nicht mehr als etwa 5° abweichenden Temperatur abgemessen. Die Abmessung erfolgt in dem den Apparaten beigegebenen Messkölbchen von nebenstehender Form (Fig. 2). Nach Eingiessen des Oeles in das Destillirkesselchen A stellt man das Messkölbchen auf besonderem kleinen Dreifuss in schief umgekehrter Lage so über A auf, dass die Mündung

gerade über der Oeffnung des Kesselchens zu stehen kommt, und lässt noch 5 Minuten nachtropfen. Alsdann setzt man Helm a mit Thermometer ein, verbindet das Dampfentbindungsrohr mit dem Kühler und stellt die Messbürette auf. Der Raum zwischen dem in den oberen Theil der Messbürette etwas hineinragenden Ende des Kühlers und der Wandung der Messbürette wird gegen Verdunstung von Oel mit etwas Baumwolle gedichtet. Hierauf wird die Destillation in folgender Weise geleitet:

Fig. 2.

100 cc

Stellung der Bunsenlampe an die tiefste Stelle des Schlitzes; Anstecken und Reguliren derselben derart, dass die schwach leuchtende Spitze der Flamme beinahe bis an den unteren Boden des Heizkörpers reicht; Anstellung des Kühlwassers.

Beim ersten Tropfen Destillat erfolgt die Regulirung der Destillation so, dass in jeder Minute die Temperatur um ungefähr 4° oder in etwa 15 Secunden um 1° C. steigt, wobei darauf zu achten ist, dass auch die Gesammtdauer der Destillation der vorgeschriebenen Zeit entspricht. Die Regulirung der Temperatur beginnt unter allen Umständen — auch wenn bis dahin wenig oder nichts übergegangen ist — spätestens von 120° ab. Dabei ist allmählich etwas mehr Gas zuzuführen.

Bei 149° löscht man die Flamme aus, lässt die Temperatur noch auf 150° steigen und nimmt rasch den Hut ab, so dass die Temperatur nicht oder nur sehr wenig über 150° steigt. Wenn nöthig, bläst man zur Abkühlung auf das Helmaufsatzrohr bei der Abzweigung des Dampfentbindungsrohrs.

Bei der Abmessung der Temperaturgrenze ist der Barometerstand zu berücksichtigen, indem für je 2,7 *mm* unter 760 *mm* Barometerstand die Temperaturgrenze um 0,1° niedriger genommen wird. Zeigt das Barometer zum Beispiel 747 *mm*, so hat man statt auf 149 und 150° nur auf 148,5 und 149,5° zu gehen.

Hierauf wartet man, bis keine Flüssigkeit mehr abtropft, und liest alsdann das Volumen des Destillats ab. Sind mindestens 90 Volumprocente des Oeles übergegangen, so ist es als leichtes Mineralöl zu bezeichnen.

Mit jeder zu untersuchenden Oelsorte sind im Zweifelsfalle mindestens 3 Siedeversuche, wie vorstehend beschrieben, auszuführen, deren Ergebnisse, wenn sie nicht um mehr als 1 Volumprocent von einander abweichen, zu einem Mittel zu vereinigen sind. Anderenfalls sind noch weitere Versuche anzustellen, und es ist das Mittel aller Ergebnisse, soweit bei ihnen nicht etwa offenbar Fehler untergelaufen sind, zu nehmen.

b) Prüfung des Rohpetroleums auf die zwischen 150 und 320° siedenden Theile.

Die Aufstellung des Apparats, die Abmessung des Oeles und die Leitung der Destillation erfolgt bis 150° C., genau nach der unter a) beschriebenen Methode. Alsdann wird in folgender Weise weiter verfahren:

Nachdem die Temperatur 150° erreicht und die Flüssigkeit abgelaufen ist, lässt man den Apparat noch so lange stehen, bis das Thermometer um ungefähr 30°, also auf etwa 120° gesunken ist, alsdann wird eine neue trockene Bürette vorgelegt, der Mantelhut C (Fig. 1) wieder aufgelegt, die Flamme angesteckt und stärker als vorher brennen gelassen, so dass sie bis an den Heizboden schlägt. Der Gang der Destillation wird so geleitet, dass in jeder Minute die Temperatur um 8 bis 10° oder in je 15 bis 12 Secunden ungefähr um 2° steigt.

Das Kühlwasser wird bei 200°, für besonders dicke Oele schon bei 150° abgestellt.

Unmittelbar ($^1/_3$°) unter 320° ist die Flamme rasch zu löschen und bei 320° der Hut C abzunehmen; der Quecksilberfaden darf nicht über 320° steigen. Bei der Abmessung der Temperaturgrenze ist der Barometerstand ebenfalls wieder zu berücksichtigen, indem für je 2,7 *mm* unter 760 *mm* die Endtemperatur (320°) um 0,1° niedriger genommen wird. Zeigt das Barometer zum Beispiel 733, so hat man statt auf 320° nur auf 319° zu gehen.

Hierauf lässt man mindestens noch 10 Minuten lang abtropfen und den Apparat so lange stehen, bis das Oeldestillat ungefähr die Zimmertemperatur angenommen hat. Ergibt sich beim Ablesen der Volumprocente (= Cubikcentimeter) des Destillats, dass weniger als 40 Volumprocente übergegangen sind, so ist das Oel nicht mehr als Rohöl, sondern als Schmieröl zu bezeichnen.

Mit jeder zu untersuchenden Oelsorte sind im Zweifelsfalle mindestens 3 Siedeversuche, wie vorstehend beschrieben, auszuführen, deren Ergebnisse, wenn sie nicht um mehr als 1 Volumprocent von einander abweichen, zu einem Mittel zu vereinigen sind. Anderenfalls sind noch weitere Versuche anzustellen und es ist das Mittel aller Ergebnisse, soweit bei ihnen nicht offenbar Fehler untergelaufen sind, zu nehmen.

Zur Abmessung sehr dicker Oele bedient man sich eines Messkölbchens mit Marke bei 104 *cc*. Hierzu erwärmt man das Oel vorher in einem besonderen Gefäss auf 70° C. und füllt den Messkolben damit bis zur Marke 104 *cc* an. Das Oel hat alsdann eine 60° nahestehende Temperatur; die mehr abgemessenen 4 *cc* entsprechen ungefähr der Volumvergrösserung von 100 *cc* des Oeles beim Erwärmen auf 60°.

c) Prüfung der Schmieröle.

Bei der Prüfung der weder unter die leichten Oele (Abschnitt a) noch unter den Begriff des Rohöls (Abschnitt b) fallenden Mineralöle wird ebenso verfahren, wie unter b) vorgeschrieben ist, nur ist die Unterbrechung des Versuchs und die Vorlegung einer neuen Bürette bei 150° C. nicht erforderlich, und die Endtemperatur nicht auf 320, sondern nur auf 300° C. zu treiben. Ergibt das untersuchte Oel bei der Erhitzung bis auf 300° C. kein Destillat, oder gehen von einem 830° Dichtigkeit überschreitenden Oele bei der Erhitzung bis 300° C. weniger als 70 Volumprocente Destillate über, so ist das Oel als Schmieröl zu bezeichnen; anderenfalls fällt es unter den Begriff des Leuchtpetroleums.

Behandlung des Apparats nach Abschluss des Versuchs.

Gleich nach Schluss eines jeden Destillationsversuchs ist der Apparat auseinander zu nehmen, insbesondere das Kesselchen noch heiss zu entleeren, auszuspülen und zum Trocknen aufzustellen.

2. Bestimmung des Entflammungspunkts von 50° C. mittelst des Abel-Apparats.

Zur Untersuchung dient der durch die Kaiserliche Verordnung vom 24. Februar 1882 (Reichs-Gesetzbl. S. 40) für die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit) vorgeschriebene Abel'sche Petroleumprober. Der Apparat muss amtlich beglaubigt sein, und, abweichend von den Ausführungsbestimmungen zu der Kaiserlichen Verordnung muss das Thermometer, welches die Temperatur des Oeles angibt, bis mindestens 70° C., das Thermometer für das Wasserbad bis mindestens 100° C. reichen.

Die Ausführung des Versuchs erfolgt im Allgemeinen nach der gleichen Methode wie bei Prüfung des Petroleums auf 21° Entflammungspunkt, worüber die den Apparaten beigegebene Gebrauchsanweisung die nöthigen Angaben enthält. Bei der Prüfung der Oele auf den Entflammungspunkt von 50° hat man das Wasser auf 85° C. zu erhitzen und auf dieser Temperatur während der Dauer des Versuchs zu erhalten.

Wenn der gefundene Entflammungspunkt sehr nahe der Grenze von 50° C. liegt, muss der direct beobachtete Entflammungspunkt auf den Normalbarometerstand von 760 *mm* reducirt werden. Diese Reduction erfolgt nach dem gleichen Principe wie bei der gewöhnlichen Entflammungspunktsbestimmung, jedoch unter Benutzung der folgenden Umrechnungstafel.

Tafel zur Umrechnung des beobachteten Entflammungspunktes auf den dem normalen Barometerstand entsprechenden Entflammungspunkt.

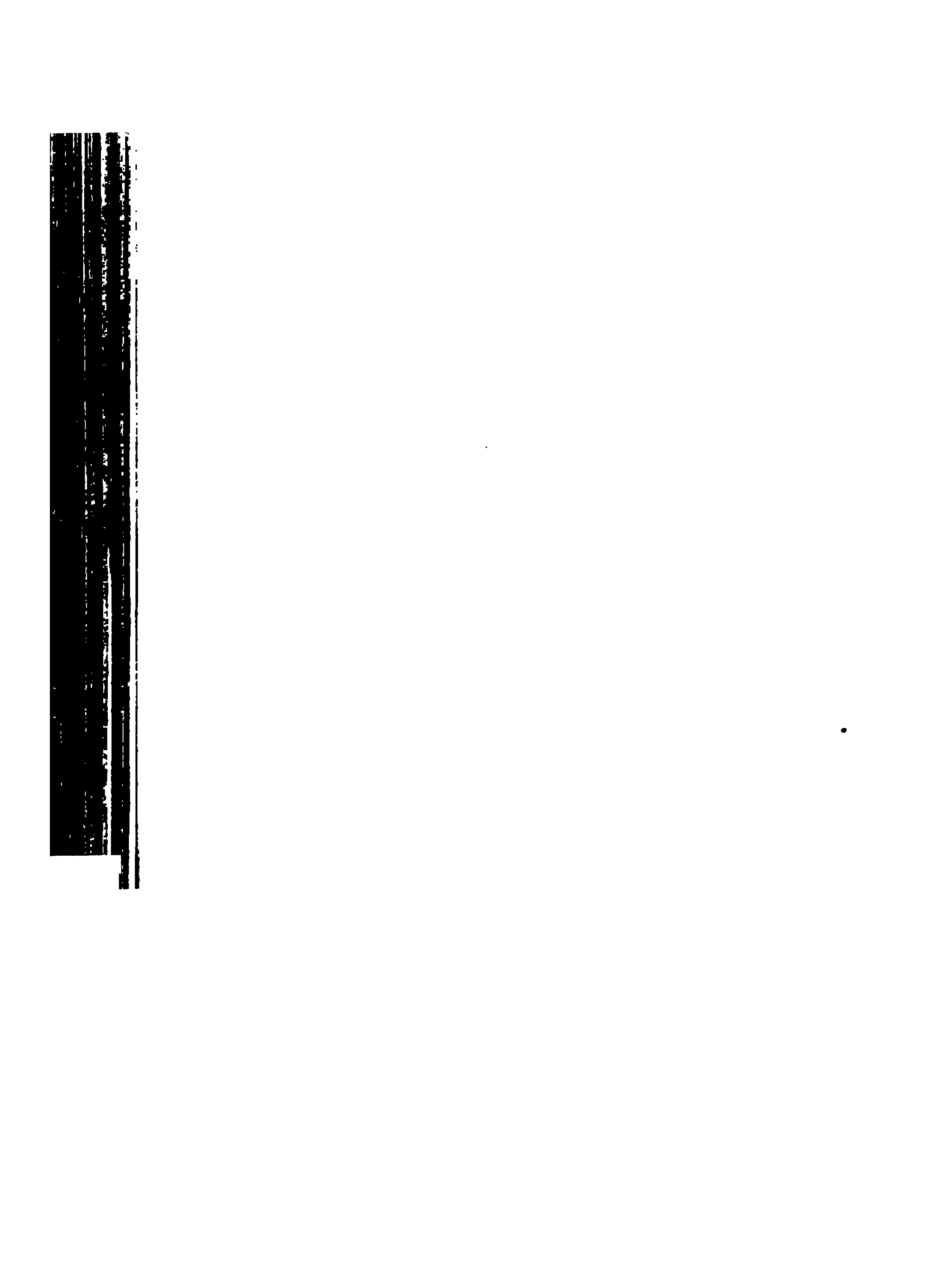
Barometerstand in Millimetern.																				
685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	**760**	765	770	775	780	785
Entflammungspunkt nach Graden des hundertheiligen Thermometers																				
45,4	45,6	45 7	45,9	46,1	46,3	46,4	46,6	46,8	47,0	47,1	47,3	47,5	47,7	47,8	**48,0**	48,2	48,4	48,5	48,7	48,9
45,9	46,1	46,2	46,4	46.6	46,8	46,9	47.1	47,3	47,5	47,6	47,8	48,0	48,2	48,3	**48,5**	48,7	48,9	49,0	49.2	49,4
46,4	46,6	46,7	46,9	47,1	47,3	47,4	47,6	47,8	48,0	48,1	48,3	48,5	48,7	48,8	**49,0**	49,2	49,4	49,5	49,7	49,9
46,9	47,1	47,2	47,4	47.6	47,8	47,9	48,1	48,3	48,5	48,6	48.8	49,0	49,2	49,3	**49,5**	49,7	49,9	50,0	50,2	50,4
47,4	47,6	47.7	47,9	48,1	48,3	48,4	48,6	48,8	49,0	49,1	49,3	49.5	49,7	49,8	**50,0**	50,2	50.4	50,5	50,7	50,9
47,9	48,1	48,2	48,4	48,6	48,8	48,9	49,1	49,3	49,5	49,6	49,8	50,0	50,2	50,3	**50,5**	50,7	50,9	51,0	51.2	51,4
48,4	48,6	48,7	48,9	49,1	49,3	49,4	49,6	49,8	50,0	50,1	50,3	50,5	50,7	50,8	**51,0**	51,2	51,4	51,5	51,7	51,9
48,9	49,1	49,2	49,4	49,6	49,8	49,9	50,1	50,3	50,5	50,6	50,8	51,0	51,2	51,3	**51,5**	51,7	51,9	52,0	52,2	52,4
49.4	49,6	49,7	49,9	50,1	50,3	50,4	50,6	50,8	51,0	51,1	51,3	51,5	51,7	51,8	**52,0**	52,2	52,4	52,5	52,7	52,9

Hat man also zum Beispiel einen Entflammungspunkt von 49,5° bei einem Barometerstande von 735 *mm* beobachtet, so ergibt sich aus der Tafel der maassgebende Entflammungspunkt zu 50,5°. Hinsichtlich der Berechnung der Mittelzahl und Abrundung der erhaltenen Gradzahlen gelten dieselben Regeln wie bei der amtlichen Petroleumcontrole.

3. Bestimmung des Paraffingehalts im Rohpetroleum.

Für die Bestimmung des Paraffins im Rohpetroleum wird in der Hauptsache die von Holde ausgearbeitete Methode angewendet, jedoch mit folgender Abänderung: 100 *g* des zu untersuchenden Rohpetroleums werden in eine gewöhnliche tubulirte Glasretorte gebracht und davon alle bis 300° C. (Thermometer im Dampf) übergehenden Theile rasch abdestillirt. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämmtliche Oele bis zur vollständigen Vercokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesammtgewicht des überdestillirten schweren Oeles. Alsdann erfolgt in diesem die Bestimmung des Paraffins nach der von Holde (siehe Dr. H. Holde »Die Untersuchung der Schmiermittel«, Berlin, bei Julius Springer 1897, S. 182) beschriebenen Weise, nur hat man dabei das Oel in Grammen abzuwägen und nicht in Cubikcentimetern abzumessen. Aus dem Paraffingehalte des Schweröldestillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in den 100 *g* des zur Untersuchung verwendeten Rohpetroleums erhalten.

Enthält das untersuchte Oel mehr als 8 Gewichtsprocente Paraffin, so ist es nicht als Rohöl, sondern als Schmieröl zu bezeichnen.



Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Prüfung des zur Denaturirung des Branntweines bestimmten Holzgeistes.

Nach Bundesrathsbeschluss vom 2. Juli 1897 ist die Anleitung zur Prüfung des zur Branntweindenaturirung bestimmten Holzgeistes[1]) dahin abgeändert worden, dass No. I 6 der Anleitung folgende Fassung gegeben ist:

»6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 *cc* einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 *cc* einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Lösung von 0,703 *g* Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 *cc* getheilten Bürette mit einer genügend (im Lichten etwa 2 *mm*) weiten Ausflussspitze tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt; das Tropfen soll so geregelt werden, dass in einer Minute annähernd 10 *cc* Holzgeist ausfliessen. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 *cc* und nicht weniger als 20 *cc* Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen; die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20^0 nicht übersteigen.«

Der Finanzminister hat die Directivbehörden unter dem 18. v. M. aufgefordert, die ihnen unterstehenden Hauptämter mit entsprechender Anweisung zu versehen und obigen Bundesrathsbeschluss in geeigneter Weise zur Kenntniss der betheiligten Gewerbetreibenden bringen zu lassen.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *33—38*, speciell *36*.

Abänderung des Normalgewichts für die deutschen Saccharimeter.[1]

Schreiben der physikalisch-technischen Reichsanstalt, betreffend Abänderung des Normalgewichts für die deutschen Saccharimeter.

Charlottenburg, den 19. December 1898.

An
den Vorsitzenden der internationalen Commission
für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung
Herrn Professor Dr. A. Herzfeld
Berlin-Grunewald.

Für die Uebersendung des Sitzungsprotocolls der zweiten Sitzung der internationalen Commission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung dankt die physikalisch-technische Reichsanstalt verbindlichst. Von demselben ist diesseits mit grossem Interesse Kenntniss genommen worden, insbesondere von demjenigen Theil, welcher sich auf die Quarzplattenprüfung bezieht und dadurch in besonders naher Beziehung zu den Arbeiten der Reichsanstalt steht.

Bei der grossen Wichtigkeit einer vollkommen klaren Definition des 100-Punktes der Ventzke'schen Scala zunächst für Deutschland seien einige Ausführungen gestattet im Anschluss an die Bemerkung des Protocolls, dass die Commission »an dem Normalgewicht keine Aenderungen vorgenommen hat, welche das Resultat der Polarisation im Mindesten beeinflussen können«.

Beim Uebergang von der alten Definition auf die Beobachtungstemperatur 20° C. und wahre Cubikcentimeter (an Stelle der »Mohrschen«) kommt die Reichsanstalt durch Rechnung auf das Normalgewicht 26,010 *g* (in Luft mit Messinggewichten abgewogen). Durch die Differenz von 0,01 *g* gegen 26,000 *g* würde eine Polarisation bei 100° Ventzke allerdings nur um etwa $^4/_{10000}$ ihres Werthes geändert, also um einen Betrag, welcher für alle technischen Polarisationen jenseits der Genauigkeitsgrenze oder vielleicht bei sehr sorgfältiger Arbeit an dieser Grenze liegt. Dagegen lassen sich wissenschaftliche Polarisationsbestimmungen beträchtlich genauer ausführen, und es wäre für die Herstellung von Normalen jedenfalls von Werth, wenn dieselben eine Genauigkeit von mindesten $^1/_{10000}$ besässen. Dieser Ansicht scheint auch die internationale Commission zu sein, da überall die Drehungswerthe auf 0,01° Ventzke angegeben werden.

---

[1] Wir bringen hier ein diesen Gegenstand betreffendes Schreiben der physikalisch-technischen Reichs-Anstalt an Herrn Professor Dr. A. Herzfeld. sowie dessen Antwort zum Abdruck. Die Redaction.

Es ist demnach für die Reichsanstalt von Interesse zu erfahren:

1. welches der durch Rechnung der internationalen Commission gefundene Werth für das neue Normalgewicht vor seiner Abrundung auf 26 *g* ist, und welche Constanten für die Berechnung zu Grunde gelegt sind;
2. ob eine Aenderung des Normalgewichts um 0,01 *g* nach Ihrer Ansicht ohne jede Schwierigkeit vorgenommen werden könnte, so dass die Reichsanstalt bei ihren weiteren Arbeiten den Werth 26,000 *g* in Luft von der Dichtigkeit 0,0012 und mit Messinggewichten von der Dichte 8,4, oder von 26,0158 *g* im luftleeren Raum gewogen, als Normalgewicht zu Grunde legen könnte.

Zu leichterer Erzielung völliger Klarheit über den ersten Punkt wird in der Anlage eine ausführliche Darstellung der Umrechnung mit Angabe aller benutzten Constanten ergebenst überreicht.

Physikalisch-technische Reichsanstalt.
Abtheilung II.
Hagen.

Anlage.

Umrechnung[1]) des Normalgewichtes der Ventzke'schen Zuckerscala für die Benutzung einer Beobachtungstemperatur von 20° C. und wahrer Cubikcentimeter.

Nach der alten Definition werden 26,048 *g* Zucker, in Luft mit Messinggewichten abgewogen, bei 17,5° C. zur Herstellung von 100 Mohr'schen Cubikcentimetern Lösung benutzt. Wir berechnen zunächst die Drehung in Kreisgraden, welche diese Lösung im 2 *dm*-Rohr, bei 17,5° C. polarisirt, hervorbringt, wenn [*α*] die specifische Drehung des Zuckers für den hier in Betracht kommenden Procentgehalt ist.

Es seien 26,048 *g* in Luft mit Messinggewichten gewogen gleich 26,048 . m Gramm im luftleeren Raum.

Ferner sind[2]) 100 Mohr'sche Cubikcentimeter gleich dem Volumen von 100 *g* Wasser von 17,5° C. in Luft mit Messinggewichten gewogen,

---

[1]) Die Rechnung gilt streng nur für Natriumlicht, da der Temperaturcoëfficient der specifischen Drehung nur für Natriumlicht bestimmt ist. Es ist aber bei dem geringeren Einfluss, den dieser Coëfficient für die geringe Temperaturdifferenz von 2,5° C. ausübt, sehr wahrscheinlich, dass die Rechnung für alle Lichtarten volle Gültigkeit hat.

[2]) Vergl. Mohr, Chemisch-analytische Titrirmethode, S. 44 bis 50 (1886).

mithin von: $$100\left(1+\frac{0{,}0012}{0{,}998713}-\frac{0{,}0012}{8{,}4}\right)=100.106\,g$$ [1]

Wasser von 17,5° C. im luftleeren Raum gewogen, also, da ein wahres Cubikcentimeter gleich dem Volumen von 1 *g* Wasser von 4° C. im luftleeren Raum abgewogen ist,

$$\frac{100{,}106}{0{,}998713}=100{,}235 \text{ wahre Cubikcentimeter.}$$

In diesen 100,235 *cc* Lösung sind 26,048 . m Gramm Zucker, somit ist die Concentration

$$\frac{100\,.\,26{,}048\,.\,m}{100{,}235}=25{,}9870\,.\,m$$

und also die gesuchte Drehung in Kreisgraden

$$\alpha_{17{,}5^0}=\frac{2\,.\,[\alpha]_{17{,}5^0}\,.\,25{,}9870\,.\,m}{100}.$$

Um diesen Winkel (absolut genommen) dreht auch die 100° Ventzke-Quarzplatte bei 17,5° C.

Stellt man nun die Bedingung, dass diese Quarzplatte richtig bleiben soll, wenn man 20° C. als Polarisationstemperatur festsetzt, so ist zu berücksichtigen, dass die Drehung der Quarzplatte durch Erhöhung der Temperatur zugenommen hat. Es entspricht daher unter diesen Umständen dem 100-Punkt der Ventzke'schen Scala der Drehungswinkel [2]:

$$\text{A)}\quad \alpha_{20^0}=\frac{2[\alpha]_{17{,}5^0}.\,25{,}9870.m}{100}(1+2{,}5\,.\,0{,}000143)$$

$$=\frac{2[\alpha]_{17{,}5^0}.\,25{,}9963.m}{100}.$$

[1]) Für die mittlere Luftdichte nehmen wir die Zahl 0,0012, für die Dichte des Messings die Zahl 8,4 an. Es empfiehlt sich, das neue Normalgewicht nicht allein für die Wägung in Luft mit Messinggewichten, sondern auch für Wägung im luftleeren Raum anzugeben oder für genauere Bestimmungen namentlich bei anderen klimatischen Verhältnissen festzustellen, bei welcher Luftdichte die Wägung auszuführen ist. — Der Werth für die Dichte des Wassers unter Zugrundelegung der Wasserstoffscala für die Temperatur ist entnommen aus: Scheel, Tafeln für die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur, Zeitschr. f. Instrk. **17**, 331 (1897).

[2]) Als Temperaturcoëfficient des Quarzes ist das Mittel der beiden von Gumlich angegebenen Werthe genommen (vergl. Zeitschr. f. Instrk. **16**, 97 (1896) und Wiedemann's Annalen **64**, 333 (1898).

Es ist also oben angenommen, dass die alten Quarzplatten, mit denen die Apparate geaicht wurden, nach Veränderung der Definition richtig bleiben. Nimmt man statt dessen an, dass die alten Quarzkeil-Apparate selbst richtig bleiben sollen, so muss man streng genommen noch die verschiedene Ausdehnung des Quarzes senkrecht zur Axe 0,000013 und der Theilung aus Nickelin 0,000018 (wie das Jobin, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1898, S. 833 gethan hat) in Betracht ziehen. Hierdurch wird die Drehung für 1° C. noch um 0,000005 ihres Werthes erhöht, also um einen Betrag, welcher ungefähr gleich der Unsicherheit des Temperaturcoëfficienten der Drehung des Quarzes ist und ausserdem für die hier in Betracht kommenden 2,5° C. keine Rolle spielt. Man kann also obige Bedingung auch so aussprechen, dass die alten Quarzkeil-Apparate durch Aenderung der Definition nicht unrichtig werden sollen.

Dieser Drehungswinkel soll nun auch bei der neuen Definition für 100° Ventzke erhalten werden.

Es sei x das neue Normalgewicht (bei Wägung in Luft mit Messinggewichten). Dann ist jetzt die Concentration der Normallösung, da nun 100 wahre Cubikcentimeter zur Herstellung der Lösung bei 20° C. benutzt werden sollen: x . m.

Die specifische Drehung, welche bei der Temperatur von 17,5° C. $[\alpha]_{17,5^0}$ war, ist jetzt[1]) bei 20°: $[\alpha]_{17,5^0}$ (1 — 0,000217 . 2,5) oder $[\alpha]_{17,5^0}$. 0,9994575, mithin der Drehungswinkel für ein 2 *dm*-Rohr:

$$\text{B)}\ \alpha_{20^0} = \frac{2 \cdot [\alpha]_{17,5^0} \cdot 0,9994575 \cdot x \cdot m}{100}.$$

Also ergibt sich durch Gleichsetzung von A und B:

$$x = \frac{25,9963}{0,9994575} = 26,0104.$$

Somit beträgt das neue Normalgewicht 26,0104 *g* bei Wägung in Luft mit Messinggewichten.

Setzt man weiter als mittlere Dichte der Luft für die Wägung 0,0012 und als Dichte des Messings der Gewichte 8,4 fest und nimmt als Dichte des Zuckers 1,6[2]) an, so folgt als Normalgewicht bei Wägung im luftleeren Raum: 26,0262 *g*.

Betreffs der Genauigkeitsgrenzen des neuen Normalgewichts 26,0104 sei bemerkt,

dass die Dichte des Wassers 0,998713 bei 17,5° bis auf die Grösse . . . . ± 0,000005,
der Temperaturcoëfficient des Quarzes 0,000143 bis auf die Grösse . . . . ± 0,000005,
der Temperaturcoëfficient der specifischen Drehung des Zuckers 0,000217 bis auf die Grösse ± 0,000011

als richtig anzusehen ist. Hieraus folgt, dass der Werth 26,010 bis auf die Grösse ± 0,001, das heisst bis auf ± 0,004 % richtig ist.

---

[1]) Nach den von Schönrock in der physikalisch-technischen Reichsanstalt angestellten Versuchen (s. Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt vom Jahre 1896, Zeitschr. f. Instrk. **17**, 180 (1897) und Landolt, Optisches Drehungsvermögen 1898, S. 531). Dort ist die Aenderung der specifischen Drehung einer Lösung mit der Temperatur angegeben, wenn der Procentgehalt ungeändert bleibt. Hier ist freilich in den beiden Fällen der Procentgehalt nicht ganz der gleiche, aber die Differenz der specifischen Drehungen für diese beiden Procentgehalte ist (nach den Versuchen von Nasini und Villavecchia) so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Eine diese Differenz berücksichtigende Durchrechnung ergibt nämlich für das neue Normalgewicht einen nur um 0,0004 % grösseren Werth.

[2]) Nach in der Reichsanstalt angestellten Versuchen ist die Dichte des Zuckers gleich 1,60 ± 0,01.

Aus der Antwort des Herrn Professor Dr. A. Herzfeld.

Die gestellten Fragen habe ich dahin beantwortet:

1. dass eine rechnerische Prüfung des Verhältnisses des Nor-gewichtes 26,000 *g* zu 100 wahren Cubikcentimetern b 20° C. zu dem alten Normalgewicht 26,048 *g* durch d Commission nicht stattgefunden habe;
2. dass es mir persönlich unbedenklich erscheine, künftighin d Normalgewicht 26,000 zu nehmen[1]), ich jedoch behu definitiver Beantwortung der Frage bitte, zu-nächst die Ansicht der Commissionsmitglieder einholen zu dürfen.

Ich habe hinzugefügt, dass die Differenz, welche die physikalisch-technische Reichsanstalt zwischen altem und neuem Normalgewicht berechnet habe, auch mir zu gross zu sein scheine, um einfach vernach-lässigt zu werden. Im Hinblick darauf dürfe es insbesondere geboten sein, die Neuerung mit einem Schlage zu einem bestimmten Ter-einzuführen.

Vorliegender Fall zeige deutlich, wie dringend nothwendig es sei, dass die physikalisch-technische Reichsanstalt sich an den Arbeiten der Commission betheilige. Der Unterzeichnete bitte daher unter Bezug-nahme auf seine wiederholten mündlichen und schriftlichen Vorstellungen nochmals, künftighin zu den Commissionssitzungen einen Vertreter der Reichsanstalt senden zu wollen.

Berlin, den 6. Januar 1899.

Herzfeld.

---

[1]) Vergl. hierzu Herzfeld's Arbeit in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie Bd. 49, Heft 516, S. 4 u. 5.

